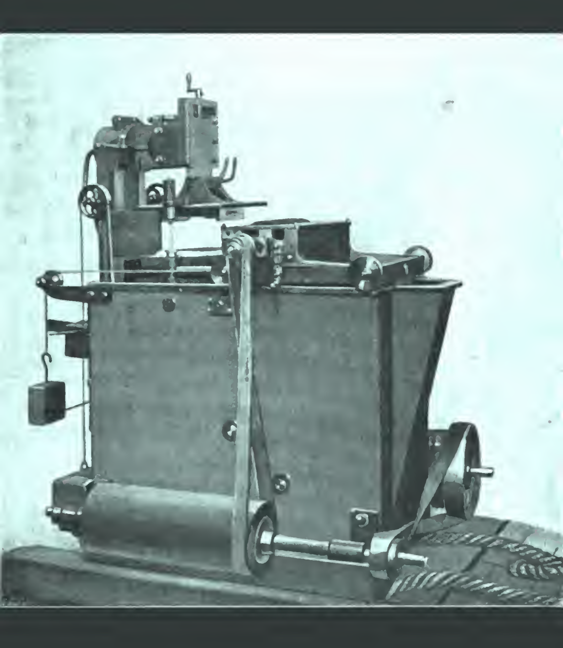
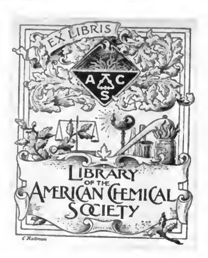
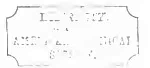
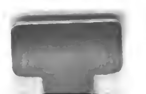


Elektrochemische Zeitschrift


EX LIBRIS
ACS
LIBRARY
OF THE
AMERICAN CHEMICAL
SOCIETY








Digitized by Google

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

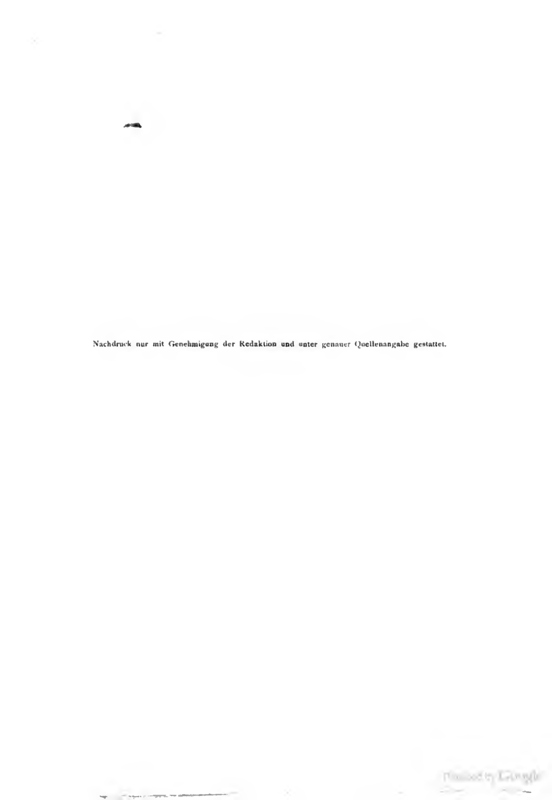
Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

VII. Jahrgang.

1900/1901.

Berlin W. 35.
M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.



Sachregister.*)

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.

Autorenregister.



Verlag von M. Krayn, Berlin W. Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. **Heft 1.** **1. April 1900.**

ELEKTROGRAVÜRE.

Von *Josef Rieder* (Leipzig).

Einem vielfach geäusserten Wunsche entsprechend, werde ich mich in Nachstehendem bemühen, eine möglichst eingehende Darlegung des Wesens meiner Erfindung »Elektrogravüre« und der bisher mit diesem Verfahren gemachten Erfahrungen zu geben.

Wie schon der Name andeutet, ist Elektrogravüre ein Verfahren, das mit Hilfe der elektrischen Energie die Arbeit des Gravierens besorgt, und zwar nicht des Gravierens im allgemeinen Sinne, sondern unter ganz bestimmten Verhältnissen. Will ich allgemeinverstandlich sein, so ist es deshalb erforderlich, nicht nur das Verfahren in seiner Theorie darzulegen, sondern auch diejenigen Verhältnisse des so weitverzweigten und gerade deshalb dem Nichtfachmann wenig geläufigen Graviergewerbes mit in Betracht zu ziehen, die überhaupt mit dem Elektrogravüre-Verfahren in Zusammenhang stehen, — soweit sie mir selbst zur Kenntnis gelangt sind. Letztere Einschränkung ist umsomehr berechtigt, als es auch heute noch das Graviergewerbe, wie alle mit der menschlichen Kunstfertigkeit im Zusammenhang stehenden Erwerbsthätigkeiten, liebt, sich mit dem Nimbus des Geheimnisvollen zu umgeben.

Der Sinn des Gravierens ist wohl jedermann geläufig, wenn auch die Auffassung über das Wesen und die Bedeutung der Gravierkunst von den einzelnen Personen sehr verschieden beurteilt werden dürfte. Wer nur einmal in seinem Leben in zwei Fingerringe von Gold zwei Namen und einen gewissen Datum von der Hand eines Graveurs verewigen liess, wird naturgemäss die Sache mit anderen Augen ansehen, als der Fabrikant, der jährlich Tausende für Gravierarbeiten auszugeben gezwungen ist. Ist es mir doch schon vorgekommen, dass mir jemand vertraulich auf die Schulter klopfte und meinte: Mein Lieber, Ihre Sache ist nicht neu — ich habe sie schon in der und der Ausstellung gesehen und mir selbst etwas gravieren lassen.

Der gute Mann hatte jenen Apparat gesehen, der, aus einem mit kleinem Elektromotor betriebenen Fraiser bestehend, von der Hand geführt, allerlei Verzierungen und Namen mit ziemlicher Geschwindigkeit in Metallgegenstände graviert.

Die Kunst des Gravierens ist wohl so alt wie die Kulturanfänge des Menschengeschlechts selbst, und unsere biederen Vorfahren der Steinzeit haben schon mit sehr

berechtigtem Stolze ihre mehr als primitiven Haushaltungsgegenstände mit noch primitiveren Instrumenten durch Gravierungen verziert. Die Auswahl im Material, das zur Ausubung dieser Kunst zur Verfügung stand, war aber auch noch sehr klein — harte Steinspitzen waren das einzige Werkzeug, und aus Stein, Holz und Bein bestanden die einzelnen zu gravierenden Gegenstände. Erst nachdem der Mensch beginnt, die Metalle darzustellen und zu benützen, wachsen die Anforderungen, die in dieser Hinsicht an seine Kunstfertigkeit gestellt werden, und mit der Bearbeitung des Eisens resp. Stahles ist ihm auch das Hilfsmittel an die Hand gegeben, diesen Anforderungen entsprechend Genüge leisten zu können. Ich meine hier natürlich nur diese Kunstfertigkeit in technischer Hinsicht, wohl zu unterscheiden von der Entwickelung des Geschmackes in der kunstlerischen Darstellungsweise selbst.

Mit der grösseren Entwickelung der Gravierkunst tritt dieselbe als Liebhaberei oder freie Kunst zurück, und es bilden sich Gewerbe heraus, die sich ihrerseits wieder in einzelne Zweige teilen. Diese Teilung erfolgt in erster Linie nach dem zu bearbeitenden Material und der zur Bearbeitung desselben sich verschieden gestaltenden Techniken. Auch in der Bezeichnung des Gewerbes treten Verschiebungen ein, und der Gestein bearbeitende Künstler nennt sich gemeinhin Bildhauer und überlässt es dem Edelstein figurlich bearbeitenden Kleinkunstler, sich Steingraveur zu nennen; der Kunstler in Holz wird zum Holzbildhauer, und nur derjenige, der sich ausschliesslich mit der Bearbeitung von Metallen befasst, bleibt gemeinhin Graveur, auch dann, wenn er nur sehr wenig mit dem Stichel im Sinne des Gravierens arbeitet, sondern seine Arbeit grösstenteils mit dem Meissel erfolgt.

Gegenuber dem Metall treten alle anderen Materialien, auf denen graviert wird, in der Bedeutung vollkommen zuruck, und da für die Anwendung des Elektrogravure-Verfahrens diese Art des Gravierens ausschliesslich in Frage kommt, werden wir uns auch nur hiermit noch zu befassen haben.

Auch die Metallgravierung teilt sich wieder in mehrere Gruppen. Die älteste Anwendung derselben befasste sich offenbar damit, Gebrauchsgegenstande aus Metall zu verzieren und denselben damit eine gefällige Form zu geben. Diese Art der Anwendung der Gravierkunst, die Originale schafft, ist für die fruhere Zeit von ausschlaggebender Bedeutung gewesen. Heute tritt sie fast vollkommen zurück gegenuber anderen Anwendungen, und wenn es auch praktisch nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Elektrogravure sich mit der Ausführung von Gravierungen dieser Kategorie zu befassen haben wird, so können wir doch diesen Teil zunächst vollkommen vernachlässigen.

Eine zweite Gruppe befasst sich damit, gegossene Gegenstände, die durch den Guss bereits eine Reliefierung erhalten haben, einer Verfeinerung zu unterwerfen, und man nennt diese Art des Nachgravierens allgemein Cisilieren und den ausführenden Künstler Cisileur. Auch diese Abart der Gravierung ist schon alt, doch hat sie im Gegensatz zu der eben besprochenen Abteilung an Bedeutung gewonnen. Hier liegt die Anwendungsmöglichkeit des neuen Verfahrens ebenfalls vor, ohne jedoch voraussichtlich besonders grosse Bedeutung zu erlangen.

Die dritte Gruppe befasst sich mit der Herstellung von Druckplatten für das graphische Gewerbe und zwar in der Form von Kupfer- und Stahlstich. Dieser Zweig hat durch moderne Verfahren zur Herstellung von Clichés und dergleichen ebenfalls sehr an Wichtigkeit verloren und kommt für die Elektrogravüre auch technisch nicht in Frage.

Wir kommen nun zu jenem Teile der Gravierkunst, der heute von ausschlaggebender Bedeutung des Graviergewerbes geworden ist, und der ausserdem fast ausschliesslich für die Anwendung des Verfahrens Elektrogravüre in Betracht kommt. Wir meinen jene Gravierarbeiten, die nicht als solche Verwendung finden, die aber als Werkzeuge dienen müssen, um damit dritte Gegenstände aus verschiedenartigem Material durch Pressung zu erzeugen oder bereits teilweise fertigen Gegenstanden Verzierungen zu geben.

Die erste Anwendung solcher gravierter Werkzeuge begann wohl mit der Herstellung der Münze, welcher spater die Gelegenheitsmunze oder Medaille gefolgt sein mag. Erst nachdem die Maschine ihre Herrschaft antritt, die Handprägepresse sich vervollkommnet und dazu als mächtiger Partner das mit motorischer Kraft betriebene Prägewerk seine Thatigkeit beginnt, nimmt die Herstellung von Gegenständen durch Pressung grosse Dimensionen an, und während dem Graveurgewerbe durch die mechanische Herstellung kunstgewerblicher Gegenstände eine mächtige Konkurrenz geschaffen wird, entschadigte es der neue Bedarfsartikel, der Prägestempel, die Prägeplatte, die Stanze, und wie diese Werkzeuge sonst alle heissen mögen, im reichlichsten Masse.

Das Graviergewerbe ist im grossen Ganzen ein Gewerbe der reinen Handarbeit geblieben, wenn ihm auch einzelne Maschinen, die indessen nur für Spezialzwecke anwendbar sind, kleine Hilfsmittel an die Hand gegeben haben.

Nun muss aber gerade die tüchtige Handarbeit teuer bezahlt werden, und die Kosten dieser Gravierungen sind in vielen Fällen ein Hindernis für die Ausbreitung der Präge-Industrie. Kein Wunder, wenn der bisher unerfüllte Wunsch in den interessierten Kreisen schon bei Beginn dieser Entwickelung laut wurde, es möchte ein geeignetes Hilfsmittel gefunden werden, das die Handarbeit, wenn auch nur teilweise, zu ersetzen im stande wäre.

Es ist auch ganz natürlich, dass man diese Hoffnungen auf die Elektrotechnik konzentrierte, die ja als »Mädchen für Alles« betrachtet zu werden bereits gewöhnt ist und dies sogar zu einer Zeit schon, als sie selbst noch in den Kinderschuhen steckte. Als im Jahre 1838 Jakobi mit seinen galvanoplastischen Kopien hervortrat, erhielt diese Hoffnung neue Nahrung, die durch die Umstände wohl auch berechtigt erschien. Leider ist aber diese Erwartung bis heute nicht durch Thatsachen belegt worden, und es sprechen verschiedene Gründe dagegen, dass sie in der Zukunft in dem Masse erfüllt werde, wie es die beteiligten Kreise wünschen. Wenn wir die Möglichkeit eines Erfolges der Galvanoplastik auf diesem Gebiete vor Augen führen wollen, so ist zu unterscheiden zwischen dem jetzigen Stande dieser Technik und ihrer Entwickelungsfähigkeit in der Zukunft.

Heute ist es auf rationelle Weise nur möglich, Kupfer galvanoplastisch niederzuschlagen, und alle Versuche, die Galvanoplastik auf andere Metalle auszudehnen, sind für die Praxis gescheitert, wenn sich auch für manche Metalle die Ausführbarkeit erwiesen hat. Nun ist aber die Anwendungsmöglichkeit von Kupferplatten zu Prägezwecken infolge deren geringer Härte eine sehr beschränkte, und in dieser bescheidenen Weise sind solche Pressplatten auch nur zur Anwendung gekommen. Soweit ich Einblick in den betreffenden Industriezweig gewinnen konnte, werden galv. Kupferprägeplatten beinahe ausschliesslich zur Lederimitation verwendet. Die Galvanos werden nach naturgenarbtem Leder niedergeschlagen und schwache, mit Pappe hinterlegte Leder mit den so erhaltenen Platten gepresst, um ihnen den Anschein eines besseren Leders, z. B. Krokodilleders, zu geben. Es scheint aber, dass man hier nur zu diesem Aushilfsmittel gegriffen hat, weil man schlechterdings keine andere Möglichkeit hatte, Platten herzustellen, welche die Originalnarbung genau wiedergeben, denn ein verwandter Industriezweig benutzt noch immer in Stahl gearbeitete Platten: ich meine die Pressung von Papier mit verschiedenen Phantasie-Narben, wie solche zu Bucheinbänden und dergleichen verwendet werden.

Sollte die Galvanoplastik nur einigermassen Eingang in die Präge-Industrie finden, so konnte es nur die Galvanoplastik in Eisen sein. Gerade Eisenniederschläge aber bieten enorme Schwierigkeiten. Es ist zwar bereits Ende der 60er Jahre Klein in St. Petersburg gelungen, brauchbare Eisengalvanos zu erzeugen, aber die Herstellung solcher Niederschläge ist so schwierig und zeitraubend, dass die Anwendung solcher Platten selbst in dem graphischen Gewerbe nur wenig Eingang finden konnte, trotzdem bei diesem Gewerbe die Anforderungen in Bezug auf Widerstand gegen Druck noch bescheiden sind. Das galvanisch niedergeschlagene Eisen ist hart, aber sehr spröde. Der Härte fehlt jene Zähigkeit, die den Stahl zu einem so wertvollen Material macht. Wir wissen nun, dass gerade dem galvanisch niedergeschlagenen Eisen jene Beimischung fehlt, die das Eisen als Stahl charakterisiert, der in einem bestimmten Verhältnisse beigemischte Kohlenstoff. Wir wissen ferner, dass die Qualität des Stahles sehr viel von der Art seiner Erzeugung abhängig ist.

Dagegen ist es heute ziemlich sicher dass die Härte des galvanischen Eisenniederschlages einem Gehalt an Wasserstoff zu verdanken ist, der beim Entstehen des Niederschlages festgehalten wird. Diese Wasserstoffokklusion ist es auch, welche die Herstellung solcher Galvanos so schwierig macht. Nun ist es allerdings sehr wahrscheinlich, dass es noch gelingen wird, dieser Wasserstoffokklusion so entgegenzuarbeiten, dass Eisenniederschläge mit derselben Leichtigkeit hergestellt werden können, wie heute der Kupferniederschlag, und es wäre damit alsdann folgendes erreicht: Wir könnten Prägeplatten herstellen von einer durch den Wasserstoff bedingten, also von einer bestimmten, nicht zu verändernden Härte, behaftet mit einer von der krystallinischen Beschaffenheit abhängigen Sprödigkeit. In der Stärke der Platten würde ausserdem ein bestimmtes Mass nicht überschritten werden können, selbst dann, wenn in technischer Hinsicht eine solche Grenze nicht gegeben wäre, so doch aus rein praktischen Gründen,

da die Herstellung von Platten von 35—60 mm Stärke voraussichtlich Monate dauern könnte.

Damit ist auch die Grenze gegeben, bis zu welcher die Anwendung galvanischer Eisenniederschläge zu Prägezwecken gedeihen kann, falls die Herstellung solcher die denkbar höchste Stufe der Vollkommenheit erreicht.

Es scheiden ohne weiteres alle Prageplatten aus, für die sehr starke und härtbare Platten Bedingung sind und bei denen ausser grosser Härte auch eine gewisse Zähigkeit infolge des hohen Druckes unbedingt erforderlich wird. Damit scheiden ausser verschiedenen anderen Materialien auch alle Metalle von vornherein aus, und es bleiben nur hauptsächlich Papier und Leder als diejenigen Materialien, zu deren Prägung event. derartige galvanische Platten in Anwendung kommen könnten, wenn mit denselben nicht gleichzeitig geschnitten werden soll.

Nun haben aber gerade Platten für diese Zwecke eine solche Feinheit der Reliefierung, dass hierfur das Original grösstenteils nur in Metall hergestellt werden kann und, da eine Nacharbeit in dem spröden Niederschlag nicht gut möglich erscheint, in vollendeter Ausführung erfolgen muss. Nachdem nun aber für solche Prägungen Messing bereits genügt, so kommt für die Rentabilität der Herstellung solcher Galvanos nur die Differenz zwischen der Arbeit in Messing und einem leichter zu bearbeitenden Metall in Frage. Ob in diesen Fällen aber Modell und Galvano zusammen um so viel billiger werden, dass die Konsumenten für ihre massive Platte ein Surrogat benützen, ist sehr fraglich. Ein Surrogat aber bleibt das Galvano immer gegenüber der massiven Stahlplatte. Günstiger liegt natürlich der Fall, wenn die betreffende Platte in mehreren gleichen Exemplaren gebraucht wird. Es soll in keiner Weise bezweifelt werden, dass die Herstellung starker Eisenniederschläge ein erstrebenswertes Ziel ist und eines bedeutenden Erfolges sicher sein kann, nur dass mit dem Erreichen dieses Zieles kein Umschwung im Graviergewerbe eintreten wird, erscheint entschieden als sicher.

Verliert nun die Möglichkeit, dass durch den galvanischen Niederschlag die Wunsche der Prägetechnik in erheblicher Weise erfüllt werden können, an Halt, so lag noch eine Möglichkeit vor, die Herstellung von Prägeplatten auf elektrolytischem Wege zu erreichen, und zwar durch galvanisches Aetzen. Bei Aetzungen auf Metallen, gleichviel, ob nur auf rein chemischem oder aber auf elektrolytischem Wege geätzt wird, wurde bisher derart verfahren, dass diejenigen Stellen, die nicht zur Aetzung kommen sollen, mit einem geeigneten Ueberzug gegen die Einwirkung des Aetzmittels geschützt wurden. Diese Art der Aetzung kann jedoch nur Erzeugnisse von ganz bestimmter Eigenschaft liefern, und nur in ganz seltenen Fällen wurde es möglich, hiermit für die Prägeindustrie geeignete Werkzeuge zu schaffen. Stellen wir uns in Figur 1 eine Eisenplatte, im Schnitte gesehen, vor, und denken wir uns an derselben die Flächen a—b und e d gedeckt, so werden wir die schraffierte dargestellte Aetzung b e der Form nach erhalten. Wir können nun auch nachträglich z. B. die Flächen b e f und c h g decken und erhalten dann eine zweite Aetzung f—g, also zusammen die Form b e f g h c. Dieses

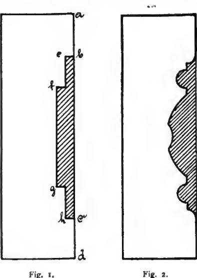


Fig. 1. Fig. 2.

mehrmalige Abdecken wird in der Praxis vielfach angewendet und zwar bei Herstellung von geätzten Clichees aller Art. Betrachten wir uns jetzt Fig. 2, in welcher durch Schraffierung eine Aetzung in bestimmter Form vorgeschrieben ist, und stellen uns die Frage, ob wir wohl diese Form mit dem System der mehrmaligen Abdeckung durch Aetzung zu erhalten vermögen. Die Antwort wird verschieden ausfallen können, je nach dem Standpunkt, den man zu dieser Frage einnimmt. In irgend einer Vorteil für die Industrie versprechenden Weise ist dieses Verfahren für derartige Reliefätzungen

bisher nicht ausgeführt worden und auch nicht ausführbar. Möglich dagegen erscheint es, durch Abdeckung in sehr kurzen Zwischenpausen die gewünschte Form annähernd zu erreichen. Die Rundungen werden aber stufenweise verlaufen und müssten nachher nachgraviert werden. Bedingung bei der Ausführung eines solchen Verfahrens wäre jedoch, dass der Ausführende nicht nur die zu ätzende Form künstlerisch vollauf beherrscht, er müsste auch ein Künstler im Abdecken sein, wahre Lammesgeduld haben und nicht eigensinnigerweise das zu ätzende Objekt eher fertig bringen wollen, als es ein Stahlgraveur nach seiner Technik zu machen imstande wäre. Wollte er aber vollendete runde Formen ätzen, so brächte er dies auch mit den gesagten Eigenschaften nicht fertig. Trotzdem haben, soweit mir das betreffende Material zugänglich war, alle meine Vor-

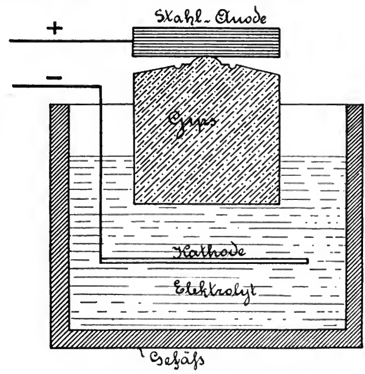


Fig. 3.

läufer, die gleich mir die Aetzung zur Herstellung von Stahlprägestempeln benutzen wollten, diesen Weg eingeschlagen, ohne indessen einen Erfolg zu erzielen. —

Der freundliche Leser hat nunmehr eine gewisse Berechtigung erlangt, zu hoffen, dass ich endlich auf das Verfahren Elektrogravüre zu sprechen komme, und ich werde diese Hoffnung nicht länger täuschen. Die Einleitung war aber durchaus nötig, sollen meine Ausführungen auch demjenigen verständlich werden, dem nicht gleichzeitig die beiden hier in Betracht kommenden Faktoren — Galvanotechnik einesteils und Gravierkunst bezw. Präge-Industrie anderenteils — annähernd geläufig sind.

Bei meinem Verfahren habe ich eine Abdeckung der zu ätzenden Metallplatte vollkommen umgangen und dafür das Verfahren nach dem Grundsatze ausgebildet, dass es für den zu erreichenden Effekt vollkommen gleichgiltig ist, ob ich die nicht zur Aetzung kommenden Stellen abdecke, oder ob ich bei nicht abgedeckter Platte überhaupt nur

die zur Aetzung kommenden Stellen mit dem Aetzmittel in Berührung bringe. Dies erreichte ich dadurch, dass ich durch Vermittelung eines porösen Körpers eine Flüssigkeitsoberfläche schuf, die der Form nach im umgekehrten Sinne genau dem zu ätzenden Relief gleich war. Umstehende Zeichnung Fig. 3 wird dieses Prinzip deutlich erklären. Wir sehen ein beliebig gestaltetes Gefäss mit Chlorammonium-Lösung als Elektrolyt gefüllt, in welches ein Gipsblock mit dem Abguss des zu ätzenden Reliefs taucht. Unter diesem Gipsblock in die Flüssigkeit tauchend, denken wir uns eine Drahtspirale als Kathode. Auf der Reliefseite des Gipsblockes kommt die zu ätzende Stahlplatte zu liegen, und zwar wird diese mit dem positiven Strome verbunden. Sie ist also Anode. Sehen wir uns diese Anordnung genau an, so finden wir, dass, nachdem ja die Poren des Gipses den Elektrolyt angesaugt haben, der Stahloberfläche wirklich eine reliefierte Flüssigkeitsoberfläche entgegensteht. Wir sehen aber andererseits auch, dass die Gipsoberfläche als ein starrer Körper verhindert, dass durch den Druck der Stahlplatte eine Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche eintreten kann, und es werden deshalb Flüssigkeit und Stahloberfläche nur an den höchsten Stellen des Reliefs mit einander in Berührung kommen können.

Lassen wir nun den Strom in der so geschaffenen Vorrichtung zirkulieren, so tritt der bekannte Vorgang ein, dass an der Stahlplatte als Anode Chlor frei wird. Dieses verbindet sich mit dem Eisen und geht als Chlorverbindung in Lösung. Es wird also an den betroffenen Stellen der Stahlplatte Eisen gelöst und damit die Platte selbst ihres Stützpunktes beraubt. Sie muss notwendigerweise entsprechend der fortschreitenden Aetzung nachsinken, und es kommen infolgedessen allmählich immer mehr Punkte der vorher ebenen Platte mit der unebenen Oberfläche in Kontakt. Der Prozess ist beendigt, sobald alle Punkte der Plattenoberfläche mit dem Modelle in Berührung gekommen sind.

Die Sache sieht durchaus nicht kompliziert aus, und der geehrte Leser wird wohl kaum glaublich finden, dass 3 Jahre ununterbrochener Arbeit nötig waren, ehe das Verfahren soweit durchgebildet war, dass es in die Praxis eintreten konnte. Auch ich hatte mir bei Beginn der Versuche die sich in den Weg stellenden Schwierigkeiten nicht annähernd so gross vorgestellt, als sie es in Wirklichkeit waren.

Den Gedanken, auf die beschriebene Weise Reliefätzungen zu erzielen, fasste ich schon im Jahre 1892; doch blieb es damals bei der blossen Idee. Anfangs des Jahres 1897 griff ich den Gedanken von neuem auf und brachte ihn diesmal auch zur Ausführung. Der erste Apparat, wenn ich die Zusammenstellung so nennen darf, war einfach genug. Ein Stuck Stahlplatte von ca. 3 mm Stärke diente als Unterlage für einen Gipsblock mit einem nach einer deutschen Reichsmünze abgegossenen Relief. Der Gipsblock wurde vorher mit einer 10prozentigen Chlorammonlösung getränkt und nun das Ganze in der vorher beschriebenen Weise mit einer Stromquelle von 2 Volt verbunden. Nun wartete ich mit grosser Spannung, was daraus werden würde. Noch war die Platte nicht vom Modell getrennt, als sich leider schon der erste Mangel meiner primitiven Vorrichtung zeigen sollte. Woran konnte ich erkennen, wie weit die Aetzung vorgeschritten sei? Wohl nur durch Abnehmen der Platte? Nahm ich jedoch die Platte zu früh ab, so konnte infolge der Unmöglichkeit, sie wieder genau auf dieselbe Stelle zu bringen, die Aetzung nicht fortgesetzt werden, und es war also daran zu denken, Vorkehrung in der Apparatur zu treffen, die dies ermöglichte.

Ich sollte bald sehen, dass noch mehr Gründe vorhanden sind, die ein Abnehmen der zu ätzenden Platte während der Aetzung erfordern.

Vorläufig war ich bei der Beurteilung der Aetzdauer auf eine Schätzung angewiesen und dachte dementsprechend, dass die Aetzung nach einer Stunde fertig sein konnte. Ich hatte damals wirklich noch den unverwüstlichen Optimismus des Erfinderanfängers, zu glauben, dass der erste Versuch ein Resultat ergeben müsste. Als nun die Platte abgehoben war, zeigte sich ein Bild, das eher alles andere, nur nicht das Relief einer Münze war. Ein schwarzer Brei kennzeichnete die Auflage des Modells auf dem Stahl, und erst, nachdem letzteres entfernt war, zeigte sich eine Aetzung, die man bei Entwickelung einer ziemlich grossen Phantasie für ein Münzrelief halten konnte.

Vor allem musste also erst eine Anordnung getroffen werden, Modell und Platte während des Prozesses trennen und so den Gang der Aetzung verfolgen zu können. Es durfte nicht uninteressant sein, den ersten derartigen Aetzapparat näher zu beschreiben, da man daran sieht, mit welch einfachen Mitteln bei Versuchen im kleinen ein Erfolg erzielt werden kann, den später festzuhalten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Ein einfaches Stück Brett erhielt in der Mitte eine Bohrung, in die ein Gipsmodell in der Form eines Cylinders auf beiden Seiten herausragend befestigt war. Dieses Brettchen wurde auf ein Gefäss mit Chlorammonium-Lösung gesetzt, derart, dass die Gipsform in die Flüssigkeit eintauchte und dies aus dem Grunde, da der erste Versuch gezeigt hatte, dass die einmalige Füllung der Poren nicht für die Aetzung ausreichend ist. In das Glas tauchte ausserdem eine Drahtspirale als Kathode. Nun wurde das zu ätzende Stahlstück in dreieckige Form gebracht und drei Holzleisten auf das besprochene Brettchen so aufgeschraubt, dass eine Führung geschaffen wird.

Mit dieser Vorrichtung sammelte ich bereits folgende Erfahrungen:

1. Der in jedem Stahl enthaltene Kohlenstoff — event. auch andere elektrolytisch nicht zu lösende Beimengungen — müssen von Zeit zu Zeit mechanisch von der Platte entfernt werden, da sie sich als Pulver zwischen Modell und Platte legen und ein genaues Arbeiten dadurch unmöglich würde. Die Zeit, innerhalb welcher dies zu geschehen hat, ist sehr von dem Kohlenstoffgehalt des zu ätzenden Stahles abhangig.

2. An der Oberfläche des Gipsmodells wird das Chlor, welches ja einzig für die Aetzung von Wert ist, schnell verbraucht. Da aber die Diffusion des durch die Poren festgehaltenen Elektrolyten eine vielfach kleinere ist als bei freier Flüssigkeit, so bleibt die Nachfuhr unzersetzter Chlorammonium-Lösung hinter dem Verbrauche weit zurück. Auch dieser Umstand verlangt ein zeitweises Abnehmen der Stahlplatte, und die Zeit, innerhalb welcher dies mit Berücksichtigung obiger Verhältnisse zu geschehen hat, ist von der im Verhaltnis zur Aetzfläche angewandten Stromstärke abhängig. Man wird nun aber die Stromdichte mit Rücksicht auf die Schnelligkeit im Arbeiten so hoch als möglich nehmen, und unter Berücksichtigung dieses Punktes ergab sich, dass 20 Sekunden für die einzelne Aetzperiode mit Vorteil nicht überschritten werden konnten.

Schon durch das Abheben allein wird neuer Elektrolyt nachgeführt, da ein Teil Flüssigkeit an der Stahlplatte haften bleibt und aus den oberen Poren mitgenommen wird, wobei die Ergänzung durch Nachsaugen erfolgt. Dieser selbstthätige Nachschub hat sich jedoch nicht als genügend erwiesen, und besonders später mussten eigene Vorkehrungen getroffen werden, um das stete Erneuern des Elektrolyten zu veranlassen. Ich komme weiter unten auf diesen Punkt, der einer der wichtigsten bei dem ganzen Verfahren ist, nochmals zurück und beschränke mich darauf, darzulegen, wie ich nun unter Anwendung des oben beschriebenen sogenannten Aetzapparates arbeitete.

Das schon erwähnte dreieckige Stahlstück, welches ein angelötetes Drahtstück als Henkel erhalten hatte, wurde aufgelegt und nach ca. 20 Sekunden abgehoben. Nun wurde das Modell mittels eines feinen Haarpinsels mit frischer Chlorammoniumlösung überpinselt, jedoch so, dass keine Flüssigkeit auf dem Modell stehen blieb. Die kleine Stahlplatte wurde mittels eines Tintengummis von dem anhaftenden Kohlenstoff gereinigt, dann wieder aufgelegt u. s. w.

Unter Einhaltung dieses Arbeitsganges gelang es mir jetzt wirklich, eine Aetzung zu erhalten, die schon die Details des Reliefs ganz hübsch wiedergab.

Allerdings musste ich die Aetzung vorzeitig unterbrechen, da das Modell schadhaft wurde, doch gab mir jener Versuch die sichere Hoffnung auf baldiges gänzliches Gelingen und bereitete mir mehr Freude als mancher spätere, viel schwerer erkämpfte Erfolg. Der Zusammengehörigkeit halber möchte ich hier der Entwickelung vorgreifen und später in elektrochemischer Beziehung gemachte Erfahrungen bereits hier anbringen, diesen Teil des Verfahrens damit abschliessend.

Die bei dem beschriebenen ersten Aetzversuche gefundene schwarze, teigartige Masse war nicht lediglich Kohlenstoff, sondern hauptsächlich Eisenoxydul, wie eine spätere Untersuchung ergab. Sobald nämlich das Chlor an der Oberflache des Modells aufgebraucht ist, tritt nicht mehr eine Zersetzung des Chlorammoniums ein, sondern es erfolgt eine Wasserzersetzung. Der hierbei gebildete Sauerstoff geht nun die erwähnte Verbindung mit dem Eisen ein, und das Produkt ist ein unlöslicher Körper, der sich zwischen Modell und Stahlplatte festlegt, jedes formgemässe Aetzen einfach unmöglich machend. Damit ist aber ausserdem noch eine unangenehme Störung des Prozesses verbunden. Sauerstoff ist kein so heftig einwirkendes Reagens wie Chlor, und er wird unter Umständen, d. h. bei forcierter Aetzung nicht mehr in dem Masse aufgebraucht, wie er frei wird. Die natürliche Folge ist, dass das so entstehende Gas die Flüssigkeit verdrängt und Stellen zur Aetzung kommen, die noch nicht an der Auflage sind.

Wie schon gesagt, wurde diesen Störungen des Aetzprozesses durch geeignete Abmessung der einzelnen Aetzperioden und Auftragen frischer Chlorammoniumlösung entgegen gearbeitet. Es hat sich aber als noch vorteilhafter erwiesen, den Elektrolyt leicht mit Salzsäure anzusäuern, da ein Sauerhalten des Elektrolyten dem Aetzprozess nicht schädlich ist. Auf diese Weise kann sich das zersetzte Chlorammonium durch Umsetzen fortwährend ergänzen. Sobald der Elektrolyt die Neutralitätsgrenze erreicht hat, ist wieder frische Säure zu geben.

Weiter oben sagte ich, dass ich die Aetzung wegen Schadhaftwerden des Modelles unterbrechen musste. Damit kommen wir auf einen Teil der Ausarbeitung des Verfahrens, der besondere Schwierigkeiten bereitete. Anfangs verwendete ich für die Modelle ausschliesslich sogenannten Alabaster-Gips, wie er im Handel vorkommt. Bei allen sonstigen guten Eigenschaften hat diese Gipssorte den schwerwiegenden Nachteil, dass die mit Flüssigkeit getränkten Modelle aus diesem ohnehin schon nicht harten Material viel an Härte nachgeben und rasch durch das Auf- und Abnehmen des Modelles beschädigt werden. Es lagen zwei Wege vor, diesem Missstand entgegenzutreten; der nächstliegende davon war entschieden der, ein mehr haltbares Material zu wählen. Nun ist es aber nicht gerade einfach, einen Ersatz für Gips zu finden, der allen Ansprüchen gerecht würde. Das Material soll nach Möglichkeit porös sein und dabei grosse Härte haben. Beide Eigenschaften vereinbaren sich jedoch sehr schwer, da jeder Körper an Widerstandsfähigkeit in dem Masse verliert, als seine Porösität zunimmt. Eine weitere Bedingung ist, dass sich das betreffende Material leicht durch Guss in jede Form bringen lässt und dazu scharfe Abgüsse giebt. Diesen Bedingungen entspricht jedoch keines der uns bekannten Materialien in dem Masse, als dies wünschenswert wäre. Ich musste also wieder auf den Gips zurückgreifen und konnte nur insoweit Erfolge erringen, als ich durch Ausprobieren verschiedener Sorten präparierter und unpräparierter Gipse und durch Verwendung bestimmter Mischungsverhältnisse von Wasser und Gips eine Zusammensetzung fand, die insofern meinen Wünschen näher kam, als sich die Dauerhaftigkeit der Modelle wesentlich verlängerte. Trotzdem hat es sich jedoch herausgestellt, dass mit einem einzigen Modelle nichts zu wollen ist. Der Verbrauch derselben ist noch von dem mechanischen Druck abhängig, der auf ihnen lastet, worauf wir bei der Abhandlung über die Apparatur nochmals zu sprechen kommen werden.

Den zweiten möglichen Weg, um zum Ziele zu kommen, erblickte ich nun in der Anwendung mehrerer Modelle für die gleiche Aetzung. Hierbei liegt aber die mechanische Schwierigkeit vor, zwei oder mehrere Modelle nach einander in genau dieselbe Lage zur Stahlplatte zu bekommen, eine Schwierigkeit, die indes durch ein eigenes System der Giessvorrichtung vollkommen umgangen wurde.

Die beiden Faktoren — Schaffung haltbarer Modelle und Anwendung mehrerer derselben — wurden also nebeneinander angewandt und damit auch soviel erzielt, dass

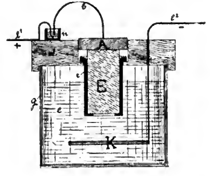


Fig. 4.

auch dieser Teil des Verfahrens vollkommen funktioniert, wenn auch ein noch besseres Material für die Modelle als das jetzt zur Verwendung kommende bereitwilligste Aufnahme finden würde.

Wir haben das Elektrogravüre-Verfahren bisher in zwei Abteilungen geschieden und zwar den elektrochemischen, also grundlegenden Teil — die Herstellung der Aetzmodelle, wohl zu unterscheiden von den Original-Modellen — und kommen nunmehr zu dem nicht minder wichtigen mechanischen Teil, welcher speziell von der Apparatur handelt. Wir haben schon weiter oben einen sogenannten Apparat kennen gelernt und wollen nun noch Fig. 4, die nächst entstandene Type, kurz beschreiben: *g* ist ein Glas mit einem Deckel *d*. Dieser hat in der Mitte eine Oeffnung mit einem verengten Rand, auf dem eine Kautschukhülse *c* sitzt. Diese Hülse trägt das Gipsmodell *E*. Es sei bemerkt, dass mehrere Hülsen *c* vorhanden waren, in die unter Ver-

wendung einer eigenen Vorrichtung gleiche Modelle gegossen wurden, die zu einer an der Hülse angebrachten Marke gleiche Lage hatten. Durch diese Anordnung sollte ein Auswechseln des Modelles ermöglicht werden. Recht zuverlässig war jedoch diese Anordnung noch nicht. *A* ist der zu ätzende Stahl in Form eines gedrehten Plättchens, das leicht, aber genau in die ausgedrehte Oeffnung von *d* passte, seitliche Verschiebungen hindernd, und ein auf der Zeichnung nicht sichtbarer Anschlagsstift diente zur Einstellung in der Drehrichtung.

Das Arbeiten mit diesem Apparat erfolgte genau in derselben Weise, wie mit der vorher beschriebenen Vorrichtung, wir brauchen also nicht mehr darauf einzugehen. Diesem Apparate folgten nun noch zwei Konstruktionen in verbesserter Form, bei denen das Reinigen ebenfalls mit der Hand besorgt wurde. Es lag vor allem daran, zu erreichen, mehrere genau passende Modelle zu erzielen, und dies gelang nun auch endlich mit einem solchen Handapparat.

Alle sogen. Handapparate erheischen auch für die kleinsten Aetzungen eine fortwährende Bedienung. Es muss hierbei allerdings betont werden, dass es für den Prozess sehr günstig ist, wenn derselbe unter anhaltender persönlicher Kontrolle steht, vorausgesetzt natürlich ist, dass der Ausübende die Reinigung auch thatsächlich gewissenhaft vornimmt. Umgekehrt aber hat diese Handreinigung den Nachteil, dass die Dauer der Aetzung von der Geschicklichkeit des Arbeiters abhängig ist, da die Allgemeindauer von der Dauer des Reinigungsprozesses stark abhängig ist, abgesehen von den Kosten der ständigen Bedienung.

Der Gedanke lag deshalb nahe, die ganze Reinigung und Ansäuerung des Modells, sowie das jeweilige Abnehmen und Auflegen der Platte einer automatisch wirkenden Maschine anzuvertrauen. Damit war die Entwickelung der Sache in eine neue Phase eingetreten, es war vorauszusehen, dass die Ausarbeitung eine langwierige werden würde. Darf doch die Konstruktion einer solchen Maschine ohne Uebertreibung als eine in sich selbst abgeschlossene Erfindung betrachtet werden.

In finanzieller Beziehung war die Lösung des Problems indes in ein etwas bedenkliches Fahrwasser geraten, denn ich konnte nicht mehr im Zweifel darüber sein, dass die Zeit nunmehr verstrichen war, in der noch mit bescheidenen Mitteln hatte gearbeitet werden können.

Ich traf demgemäss im Herbst 1897 eine Abmachung mit der Firma Dr. G. Langbein & Co., Leipzig, und zwar, um nicht nur in pekuniärer Hinsicht eine kräftige Stütze zu finden, sondern um auch in technischer Beziehung den Rat von Fachleuten an der Hand zu haben. Die Firma hat denn auch meine Erwartungen in jeder Hinsicht erfüllt, und ihre Inhaber, Herr Dr. Langbein und Herr Dr. Jay, haben mit ihren reichen Erfahrungen die technische Entwickelung erheblich befördert und sich damit für die Ausbildung der Erfindung bis zur heutigen Höhe ein grosses Verdienst erworben.

Im Herbst 1897 begann ich mit der Konstruktion der ersten Maschine und Ende März des folgenden Jahres war dieselbe in Betrieb. Ein besonderes Meisterwerk in konstruktiver Beziehung war diese erste Maschine nun gerade nicht, was wohl auch nicht zu verwundern ist, wenn man bedenkt, dass mir alle Erfahrungen im Bau derartiger automatischer Maschinen fehlten. Vor allem hatte ich den Fehler gemacht, zu glauben, eine derartige Präcisionsmaschine müsse nach den Regeln der Feinmechanik konstruiert sein; die nach diesen Prinzipien gebaute Maschine war demgemäss nicht kräftig genug, um einen Dauerbetrieb auszuhalten, und sie war mehr in Reparatur, als in Arbeit.

Immerhin hat sie sehr wichtige Aufklärungen gegeben über die prinzipiellen Erfordernisse der Elektrogravüre-Maschinen.

Nachdem die erste Maschine einen Monat in München und 2 Monate in Leipzig gearbeitet hatte, stellte sie ihren Dienst ganz ein, und ich machte mich an die Konstruktion einer zweiten, die nach manchen Fährlichkeiten anfangs Januar 1898 in Betrieb gesetzt werden konnte. Von da ab dauerten die Versuche auf dieser neuen Maschine bis Mai, ehe ein befriedigendes Resultat erzielt wurde, worauf dieselben zur Kontrolle der gemachten Erfahrungen bis Ende 1899 fortgesetzt wurden.

Manche Abänderungen musste sich diese Type im Laufe der Versuche gefallen lassen, damit eine Grundlage für den Bau weiterer Maschinen gegeben war.

Einstweilen erfolgte die Gründung der Gesellschaft »Elektrogravure« in Leipzig-Sellerhausen, und ich konnte jetzt die Konstruktion an einen im Bau solcher Präcisionsmaschinen bewanderten Fachmann abgeben, der unter Verwendung der vorher gesammelten Erfahrungen nunmehr ein neues Modell schuf, das kürzlich in Betrieb genommen werden konnte. Da die zur praktischen Verwendung kommenden Maschinen im wesentlichen dieser

Type nachgebaut sein werden, sei eine nähere Beschreibung ihrer Wirkungsweise hier gegeben. Fig. 5 und 6 zeigen diese Maschine in zwei verschiedenen Ansichten.

Die in einem Gusseisenrahmen mit zwei Konusschrauben befestigten Gipsmodelle ruhen auf einem vertikal-beweglichen Tisch, der seine Bewegung durch einen Excenter erhält. Ueber diesem Modelltisch befindet sich die Einspannungsplatte für das zu ätzende Metallstück. Dieselbe ist in ihrer Gesamthöhe verstellbar. Ausserdem kann sie mittels einer eigenen Vorrichtung genau parallel zu dem Modell eingestellt werden. Hinter dem Tisch befindet sich ein Wagen mit einer rotierenden Bürste, welcher, ebenfalls durch Excenter angetrieben, zwischen Modell und Stahlplatte durchgeht, wobei letztere von

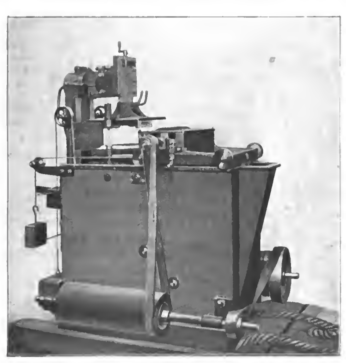


Fig. 5.

dem zurückgebliebenen Pulver gereinigt wird. Während dessen erhält die Bürste Wasser durch ein gelochtes Rohr, und es wird ausserdem eine Schwammwalze über das Modell geführt, dieses ansäurend. Der Gang der Maschine ist nun folgender: Sie legt mittels des beweglichen Tisches das Modell an die Stahlplatte an, und zwar ist Vorkehrung getroffen, dass diese Anlage möglichst ohne Stoss und elastisch erfolgt.

Das Modell bleibt nun ca. 15 Sekunden mit der Platte in Berührung und geht wieder zurück, worauf die schon beschriebene Reinigungsbewegung erfolgt. Nach Rückgang des Reinigungswagens legt sich das Modell wieder an die Stahlplatte, und es wiederholt sich der ganze Vorgang. Auf das weiche Anliegen des Modells musste ganz besonders das Augenmerk gelegt werden. Trotzdem war es nicht möglich, diese Anlage so zart zu gestalten, dass das Modell auch dann geschont ist, wenn beispielsweise eine einzige Spitze zur Anlage kommt. In diesen Fällen wird an einer Stelle, die ohnehin nicht oder nur zuletzt zur Anlage kommt, eine Sicherung angebracht, die gleichzeitig mit der Spitze zum Aetzen kommt und den Hauptdruck von der Spitze abhält bezw. mildert.

Zu der Maschine gehört eine Vorrichtung zum Giessen der Modelle, auf welcher die Rahmen ebenso eingeschraubt werden, wie auf dem Aetztische. Bei den Rahmen ist ausserdem eine Vorkehrung getroffen, um ein Werfen der Modelle, welches infolge der Ausdehnung des Gipses eintreten könnte, zu verhindern. Zur Verwendung kommt ein Strom von 12—15 Volt. Die Stromstärke reguliert sich selbst durch die momentane Auflagefläche und kann bei Plattengrössen von 200 und 300 mm, wie sie obige Maschine besitzt, bis 50 Amp. steigen, wenn die ganze Fläche ätzt. Eine gleiche Maschine wie die hier beschriebene wird in der Pariser Weltausstellung zu sehen sein.

Die früher erwähnten Versuchsmaschinen waren viel komplizierter, weil bei denselben

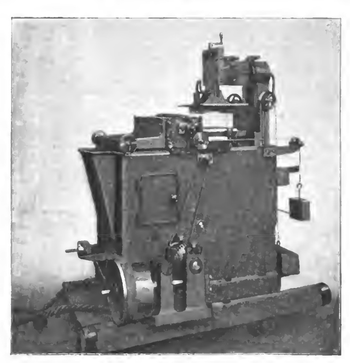


Fig. 6.

die Zeit der Reinigung und die Zeit des Aetzens beliebig verstellbar gemacht werden mussten, da man ja noch nicht wissen konnte, wie sich die Perioden für den Dauerbetrieb am besten eignen.

Ist nunmehr mit Vorstehendem ein annähernder Ueberblick über die Entwickelung und den jetzigen Stand dieser neuen Erscheinung auf dem elektrotechnischen Gebiete gegeben, so erscheint es wenigstens für den Fachmann nicht uninteressant, einiges über den Zusammenhang der Elektrogravüre mit dem jetzigen Stand des Graviergewerbes zu hören. Ich komme damit wieder auf das in der Einleitung verlassene Gebiet zurück.

Elektrogravüre ist ein Reproduktionsverfahren und kann als solches natürlich nicht die Wünsche jener erfüllen, die ausschliesslich ihre Hoffnung auf ein Verfahren der Produktion setzen.

Ein Produktionsverfahren im strengsten Sinne des Wortes auf diesem Gebiete giebt es nicht und wird es auch niemals geben. Ein solches Verfahren hiesse nicht mehr und nicht weniger, als den menschlichen Gedanken ohne menschliche Arbeitsleistung in die That umzusetzen. So unbescheidene Wünsche haben nun diejenigen zwar gerade nicht, die eine plastische Produktion als einen überwundenen Standpunkt betrachtet

wissen wollen, sie wären schon zufrieden, wenn es gelänge, auf mechanischem oder chemischem Wege ein planes Gebilde in eine plastische Form umzuwandeln. Es sei dahingestellt, inwieweit solche Hoffnungen Berechtigung haben. Bei Anwendung des Elektrogravüre-Verfahrens ist das Vorhandensein des in Stahl zu reproduzierenden Gebildes in plastischer Form Bedingung. Es setzt dies voraus, soll das Verfahren mit Vorteil anwendbar sein, entweder, dass ein Modell des zu ätzenden Gebildes vorhanden ist, oder dass ein solches mit weniger Aufwand menschlicher Arbeitsleistung hergestellt werden kann, als dies die Gravierung in Stahl erfordert.

In einer grossen Anzahl von Fällen schafft der Graveur seine Gravierung nach einem plastischen Vorbild. Dieses Modell wird hauptsächlich deshalb geschaffen, einen Ueberblick zu bekommen, wie das Relief wirken wird, und um dem Graveur eine bestimmte Form vorzuschreiben. An dem Wachsmodell kann zum Beispiel noch beliebig geändert werden, an der Stahlgravierung nicht mehr so gut. Für den ausführenden Graveur bildet das Modell kein Hilfsmittel, das ihm seine Arbeit wesentlich erleichtert — ich möchte eher sagen, es erschwert ihm seine Arbeit, da er nun an eine ganz bestimmte Form gebunden ist. Sobald das Modell vorhanden ist, wird die Elektrogravüre mit Vorteil anwendbar sein, wenn nicht durch eine ungenügende Form des Gegenstandes Schwierigkeiten entstehen. Um Vorteile zu erringen, ist es übrigens nicht nötig, dass das Modell in allen seinen Details vollkommen ist. Einzelheiten können später beliebig nachgraviert werden.

Der Fall des vorhandenen Modells ist auch dann gegeben, wenn mehrere gleiche Gravierungen benötigt werden, gleichviel, ob das erste Exemplar handgraviert oder »elektrograviert« war. Diese Fälle, dass mehrere Exemplare von ein und demselben Muster nötig werden, sind nicht selten, und sie würden noch viel öfter eintreten, wenn nicht, wie heute, die Mehrzahl der Ausführung keine Preisdifferenz erzeugte. Gleichzeitiges Arbeiten auf mehreren Pressen für einen Artikel oder derartige Beanspruchung des Stempels, dass einer allein nicht aushält, sind die hauptsächlichsten Ursachen, die dieses Bedürfnis hervorrufen. Auch kann es erwünscht sein, auf einer Platte mehrere gleiche Gravierungen zu erzeugen.

Wenn jetzt beim Härten oder beim Prägen ein Stempel riss, so war bisher eine Neuanfertigung mit denselben Kosten wie für den ersten verknüpft. Die Elektrogravüre jedoch kann auch den gebrochenen Stempel als Modell benützen und mit geringen Kosten einen neuen schaffen.

Das Modell ist ferner bei Nachahmung von Naturgegenständen vorhanden. Es ist auch vorhanden, wenn sich nur Inschriften oder sonstige kleine Veränderungen an sonst ein und demselben Gegenstand nötig machen, oder wenn z. B. ein sonst gleich reliefierter Gegenstand mit verschiedener geprägter Schrift an mehrere Firmen geliefert werden soll. Hierbei werden entweder die variablen Details beim Elektrogravieren weggelassen, oder es wird das Modell jeweils entsprechend geändert.

Fast ebenso günstig für die Anwendung der Elektrogravüre ist es, wenn das Modell durch Zusammensetzen einzelner vorhandener Teile erzeugt werden kann. Ein Beispiel: die heutige Geschäftswelt liebt es, die Verpackung ihrer auf den Markt kommenden Ware geschmackvoll auszuführen; Pappkartons werden mit Reliefprägungen verziert, wozu hauptsächlich Blumenmuster und Inschriften Anwendung finden. Sind nun eine Anzahl Blumen in einer geeigneten Form geschaffen, um auf eine ebene Fläche aufgeklebt werden zu können, ebenso eine Auswahl von geeigneten Metallschriften, so können innerhalb einer gewissen Grenze immer wieder neue Formen geschaffen werden, ohne dass irgendwie erhebliche Modellkosten entstehen.

Die Zahl der Fälle, wo eine Kombination vorhandener Muster unter sich oder mit neuen Teilen vermengt möglich ist, ist eine sehr grosse. Ebenso eröffnet die Möglichkeit, von gepressten Gegenständen aller Art Modelle abnehmen zu können und wieder neue Prägestempel zu schaffen — unter Umständen mit kleinen Aenderungen — ein günstiges Feld für das Verfahren. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass einzelne hierbei nicht nur Muster benützen werden, die bereits Allgemeingut geworden sind, sondern auch Muster entlehnen, die eigentlich Eigentum eines anderen sein würden. Das wurde zwar bisher auch gemacht, doch hat das geprägte Muster für den Graveur als Vorlage nicht den Wert, dass es die Herstellung der Stanze verbilligt, während nach Anwendung des Elektrogravüre-Verfahrens eine entlehnten Mustern nachgebildete Stanze im Verhältnis zum jetzigen Herstellungswert so gut wie nichts kostet.

Zu den Fällen, wo das künstlerische Gebilde bereits in plastischer Form vorhanden ist, gehört auch die Herstellung von

Stahlgegenmatrizen. Bei Pappe, Papier und Lederpressung wird meistens eine Matrize von Pappe, bei Pressung dünner Bleche, wenn es sich nur um billige Artikel handelt, eine solche von Kupfer oder Messing verwendet, die durch Pressung gewonnen wird. Schwieriger ist die Sache, wenn sowohl der vertiefte wie der erhabene Stempel von Stahl sein muss. In diesem Falle wird heute der erhabene Stempel in Stahl graviert und dann vertieft in ein Stahlstück gepresst. Dieses Absenken ist keine so einfache Arbeit. Nicht nur, dass sie kräftige Pressen erfordert — es muss auch der Stahl wiederholt geglüht werden, ehe man die gewünschte Tiefe erreicht, und bei grösseren Flächen und Tiefen bleibt kein grosser Unterschied zwischen den Kosten des gravierten und des abgesenkten Teiles. Diese Arbeit kann in den meisten Fällen ebenfalls durch das Elektrogravüre-Verfahren ersetzt werden, gleichviel, ob der eine Stempel erhaben oder vertieft, handgraviert oder »elektrograviert« war.

Wir kommen nun zu denjenigen Fällen, in denen heute der Graveur ausschliesslich nach Zeichnung arbeitet und erst ein Modell neu geschaffen werden muss. Hier ist die Frage: sind Modellkosten, Elektrogravürekosten, event. nachfolgendes Nacharbeiten zusammen billiger als die direkte Handarbeit aus dem Vollen? In einer überwiegenden Anzahl von Fällen, in denen das Modell in Wachs, Holz oder Gips geschaffen werden kann, entweder einzeln oder kombiniert, wird die Antwort bejahend lauten. Ebenso, wenn Ledermodellierung oder getriebene Arbeit als Vorlage dienen können, wobei ausserdem die Möglichkeit eines genauen Imitierens dieser Arbeiten den Ausschlag geben kann.

Zum Schluss kommt jene Art der Gravierungen in Frage, bei denen keine der benannten Modellierarten mehr praktisch anwendbar sind. Hier kann in einer grossen Anzahl von Fällen das Gravieren in eine geeignete Metalllegierung noch zum Ziele führen. Ich greife nur die so viel gebrauchten Schnitte für die Papierindustrie heraus. Das sind bekanntlich Stahlplatten mit messerartigen Erhabenheiten. Während beim Gravieren solcher Schnitte aller Stahl bis auf die Schnittkante weggemeisselt werden muss, wird bei Schaffung des Modells für die Elektrogravierung in eine gegossene Platte aus Hartblei die Schnittkante als dreieckige Rinne eingraviert.

Günstig bei der Schaffung des Modelles durch Gravierung ist es auch, wenn die Gravierung aus ein oder mehreren gleichen Teilen besteht, da dann nur ein Teilmodell erforderlich ist.

Ich konnte die Anwendungsmöglichkeiten nur flüchtig streifen — die Praxis wird hier Klärung schaffen müssen, und ihr bleibt es auch vorbehalten, die Modellierkunst dem Verfahren anzupassen, um so einem immer grösser werdenden Gebiete die Vorteile des Elektrogravierens zugänglich zu machen.

NEUE AKKUMULATOREN-MASSE.

Es tauchen bekanntlich pro Jahr mindestens 20 neue Erfindungen, betreffend Akkumulatoren für elektrische Energie, auf. Bald sind es mehr nebensächliche Verbesserungen, bald auch bezieht sich die Neuerung auf die Kardinalfrage des ganzen Gebiets, nämlich auf die Masse, aus welcher die Elektrodenplatten herzustellen sind, resp. auf die Behandlung, welche die verwendeten Stoffe erfahren müssen, damit sie sich zu Trägern für elektrische Energie eignen. Nicht nur dieses fortwährende Suchen nach Neuem und Besserem beweist, dass die Technik bis dahin noch nicht auf das Richtige gekommen ist, sondern jeder in der Sache einigermassen Versierte kennt positiv die erheblichen Mängel, welche den zur Zeit fabrizierten Akkumulatoren noch anhaften. — Die Bleioxyde und sonstigen Bleiverbindungen, welche den Hauptbestandteil der Aktivmasse bilden, bedürfen, um den erforderlichen Grad von Konsistenz zu gewinnen, bindender Mittel, und zwar wendet man als solche vielfach harzige Stoffe an. Diese leiten die Elektrizität nicht, bilden also in der Platte eine Menge von Widerständen und drücken die Kapazität des Akkumulators bedeutend herab. Schon um die mangelhafte Leitung aufzubessern, noch mehr aber, weil die chemischen Prozesse, die sich beim fortgesetzten Laden und Entladen vollziehen, die Masse stark lockern, ist man von vornherein genötigt, den angerührten Teig der Aktivmasse im Bleirahmen oder -gitter ein-

zufügen. Nun aber machen solche Vorrichtungen von metallischem Blei den Gesamtapparat entsetzlich schwer, so dass an eine Verwendung der Akkumulatoren für Transportzwecke (Trambahnen!) nur verhaltnismässig selten und dann stets unter dauernden Nachteilen herangetreten werden konnte. Zudem bieten selbst die massigsten Bleigitter keine Garantie gegen das Abbröckeln der Masse, welches Kurzschluss hervorruft und jene Störungen zur Folge hat, von denen fast jede Woche in den Zeitungen zu lesen ist.

Kommt nun ein Erfinder mit einer neuen Akkumulatorenmasse, so behauptet er natürlich stets, alle bisherigen Nachteile beseitigt und überhaupt das Problem endgiltig gelöst zu haben. Bei näherer Besichtigung stellt sich dann meist nur ein minimaler oder auch gar kein Fortschritt heraus. Nichtsdestoweniger muss man die Vorgänge auf diesem Gebiet mit strengster Aufmerksamkeit verfolgen, denn einmal wird ja doch der erlösende Gedanke kommen. Derzeitig dürfte eine vielleicht nicht zu unterschätzende Neuerung eine in Basel gemachte Erfindung sein. Dem dortigen Elektrotechniker Herrn J. H. Gräber ist es gelungen, eine Elektrodenmasse herzustellen, in welcher als Bindemittel für die Bleiverbindungen (deren Mengung auch bereits eine wesentlich andere, als bisher gebräuchliche, ist) gar keine harzigen Stoffe vorkommen, sondern nur eine vollkommen leitende Substanz; letztere wird durch ein zweckentsprechendes Verfahren in so innigen Zusammenhang mit den Bleiverbindungen gebracht, dass jede Art von metallischer Umrahmung wegfallen darf; trotzdem bröckelt die Masse nie ab, selbst nach tausendmaligem Laden und Entladen nicht, denn letztere Operation regeneriert vollständig den ursprünglichen chemischen Zustand. Die Masse kann in beliebige Form (Platten, Cylinder, Stäbe, Kugeln etc.) gebracht werden, sie hat porzellanartiges Aussehen und hellen, metallischen Klang. Der Wegfall der inneren Widerstände ermöglicht die Ausnutzung jedes Teilchens der Aktivmasse und dadurch eine Ladung auf 4fach höhere Stromstärke bei gleicher Oberfläche. Rechnet man dazu noch den Wegfall der Bleiumrahmungen und die daraus resultierende beträchtliche Erleichterung der gesamten Anlage, so lässt sich ungefähr ermessen, welcher Fortschritt in der Transportabilität akkumulierter elektrischer Energie gemacht ist.

(Wir geben die vorstehenden, uns zugegangenen Mitteilungen um der Sache willen gerne wieder. Ueber das Verfahren selbst ist freilich daraus nichts zu entnehmen, doch wird die Inhaberin der Patentrechte, die »Mechanische Holzwarenfabrik in Muttenz bei Basel«, Interessenten sicherlich weitere Aufschlüsse geben. D. Red.).

EINE NEUE UND VERBESSERTE AKKUMULATOREN-BATTERIE.

Schon nachdem man soeben begonnen hatte, die Elektrizität als Triebkraft für Automobile zu verwenden, erfuhren die Akkumulatorenbatterien eine derartige Verbesserung, dass ihre Leistungsfähigkeit ganz bedeutend erhöht wurde; denn ihre Leistungsfähigkeit beruht im Wesentlichen darauf, ob sie mechanischen Einflussen auch nach lange andauerndem Gebrauch und lebhaften, starken Entladungen erfolgreich Widerstand zu leisten vermögen, ob zweitens das Verhältnis der aktiven Oberfläche zum Gewicht der Elemente das richtige ist, drittens, ob der Kontakt zwischen der aktiven Masse und den Platten hinreichend ist. Die theoretischen und praktischen Verhältnisse, welche die Ansammlung von Elektrizität für elektromotorischen Betrieb bedingen, entsprachen in der That den Erwartungen des Erfinders; und aus diesem Grunde auch darf es nicht überraschen, wenn eine ganze Reihe von Motoren für elektrische Wagen sich ganz besonders eignen. Von diesen vielen Batterien mag nun eine Batterie hier Erwähnung finden, welche eine amerikanische Elektrizitäts-Gesellschaft mit Erfolg verwendet.

Diese Akkumulatorenbatterie, welche allerdings von der Gesellschaft allein unter Patentschutz verfertigt sind, giebt neben einem niedrigen Gewicht die grösste motorische Kraft ab, vereinigt ausserdem billige Herstellungskosten mit hoher Leistungsfähigkeit. In

der Regel dauert die Haltbarkeit einer Batterie einundeinhalb bis zwei Jahre, und die Kosten zur Herstellung einer neuen be-



Fig. 7. Batterie-Platte.

laufen sich nicht einmal so hoch wie diejenigen für ein Gespann Pferde.

Die Bleigitter für die positiven Platten sind wie ein Netzwerk in Metall gepresst, um einesteils die Haltbarkeit zu erhöhen, anderenteils sämtliche Maschen miteinander zu verbinden. Die Platte wird aus einem dünnen Blech gewalzten Bleies hergestellt, in der Weise, dass in Quadratform vier sich nicht schneidende Linien in die Platte geschnitten werden. Von den Ecken des Quadrats gehen dann die vier Diagonalschnitte aus, und die Lappen werden umgebogen, sodass sie einen Behälter zur Aufnahme der aktiven Masse bilden. Die Dicke der fertigen Platte ist auf die Art gleich der Summe aus dem Durchmesser des Beies und der Tiefe der Gefässe, welche durch die umgebogenen Teile gebildet werden. Die gegenüberliegenden Seiten der emporgehobenen Teile stossen auch nicht aneinander, sodass kein Zusammenhang der seitlichen Ecken der Einschnitte entsteht. Hierdurch erzielte man die denkbar grösste Oberfläche für das aktive Material, dessen Resultat darin bestand, dass eine um so grössere Entladung für ein gegebenes Gewicht erzielt wurde. Nachdem so die Maschen hergestellt waren, wurde eine feine Mischung von Blei und Bleioxyd unter heftigem Druck hineingepresst. Die Platten waren dann fertig. Nun wurden noch die positiven von den negativen Platten getrennt, indem Holzstäbe quer über die Zellen gelegt wurden, sodass eine Art Gitter darüber gebildet wurde. Diese hölzernen Isolatoren

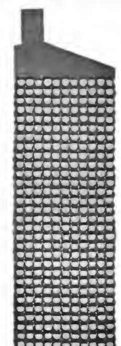


Fig. 8. Batterie-Platte.

waren chemisch behandelt und gegen Wasser- und Säurewirkung geschützt, gleichsam wie vulkanisierter Kautschuk. Die fertigen Platten wurden durch Klammern zusammengehalten und in Hartgummigefässe gestellt, welche bis auf eine kleine Oeffnung dicht verschlossen waren und als Füllung verdünnte Schwefelsäure enthielten.

VERFAHREN ZUR ERMITTELUNG DES LEITUNGSVERMÖGENS MÄSSIG MIT WASSER VERDÜNNTER DOPPELSALZLÖSUNGEN.

Von *J. G. Mac Gregor* und *J. H. Archibald.*

Das Verfahren, zu ermitteln, ob Doppelsalze als solche in Lösungen vorhanden sind oder nicht, besteht in einem Vergleich der an ihnen beobachteten Leitungsfähigkeit mit derjenigen, welche die Flüssigkeit haben würde, wenn die Bestandteile des Doppelsalzes nebeneinander in Lösung wären. Die sich hier einstellende Schwierigkeit war die, zu entscheiden, welches wohl auf Grund dieser Annahme das Leitungsvermögen sein würde.

Diese Schwierigkeit verschwindet bei der Verwendung stark verdünnter Lösungen, weil, wenn kein Doppelsalz als solches in der Lösung existierte, das spezifische Leitungsvermögen gleich ist dem Mittel aus den in Lösung sich befindlichen Voluminis (oder dem arithmetischen Mittel) der Leitungsfähigkeit der einfachen Lösungen der Bestandteile des Doppelsalzes, durch deren (inbezug auf das Volumen) in irgend einem Verhältnis vorgenommene Mischung die Lösung hergestellt werden würde, (dies Volumenmittel möge der Kürze wegen das »Leitungsvermögen des Volumenmittels der Lösung« genannt werden, und die einfachen Lösungen, durch deren Mischung die gegebene Lösung hergestellt wird, die »Mischungsbestandteile«.) Daher sind auch Grotrian[1]), Bouty[2]), Wershoven[3]), Kistiakowsky[4]) und Jones und Mackay[5]) nur der einen experimentellen Schwierigkeit begegnet, indem sie schlossen, dass, falls gewisse Komplexe oder Doppelsalze existieren, diese als solche in äusserst verdünnten Lösungen vorkommen.

Beim Gebrauch von mässig verdünnten Lösungen war man der Ansicht, dass die oben erwähnte Beziehung ausschliesslich für äusserste Verdünnung gilt, und man auch erwarten darf, dass sie annähernd für mässige Verdünnung Geltung habe, und dass folglich der Unterschied zwischen dem wirklichen und dem Leitungsvermögen des Volumenmittels einer Lösung, welche zwei, jedoch kein Doppelsalz bildende Salze enthält, der Unterschied ebenso gross sein wird, vorausgesetzt, dass kein Doppelsalz als solches in der Lösung vorhanden ist, und dass schliesslich die Wahrnehmung grosser Unterschiede, sobald ein Doppelsalz in Lösung vorhanden ist, die Wahrscheinlichkeit zulässt, dass ein Doppelsalz als solches in der Lösung vorhanden ist.

Klein und Bouty haben die erste dieser Annahmen zum Gegenstand einer experimentellen Ermittlung gemacht. Der erstere schloss, dass seinen eigenen Wahrnehmungen nach bei Gemengen von Kalium- und Natrium-Sulfat-Lösungen das Leitungsvermögen von gleichen Volumgemengen äquimolekularer Lösungen augenscheinlich gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Leitungsfähigkeiten der Bestandteile. Bouty stellte seine Beobachtungen mit Lösungen an, welche Blei und Kaliumnitrate enthielten, ferner Chlorid und Sulfat, Chlorid und Nitrat, Nitrat und Sulfat des Kaliums und die Sulfate von Zink und Kupfer und zog den Schluss, dass, da bei der Verbindung neutraler Salze, deren einfache Lösungen der Elektrolyse ausgesetzt, denselben Veränderungen der Konzentration an beiden Elektroden unterliegen, das Leitungsvermögen von Mischungen gleichmolekularer Lösungen, welche in Bezug aufs Volumen in beliebigem Verhältnis vermengt sind, gleich ist dem Volumen-Mittel aus den Leitungsfähigkeiten der Lösungsbestandteile.

Prüfen wir die Resultate von Experimenten, auf Grund derer diese Schlüsse gezogen sind, so finden wir, dass in vielen Fällen die Unterschiede zwischen wirklichen und berechneten Werten die Fehlergrenze bedeutend überschreiten, innerhalb welcher die Leitungsfähigkeit gemessen werden darf; dasselbe lässt sich von ähnlichen Versuchen sagen, welche Chroustchoff und Packhoff machten. Gleichzeitig finden wir, namentlich bei Benders Beobachtungen, dass die Unterschiede zwischen dem beobachteten Leitungsvermögen und dem des Volumenmittels mit der Konzentration zunehmen; und keine einzige Untersuchung hat uns der Entscheidung der Frage näher geführt, innerhalb welcher Konzentrations-

[1]) Wied. Ann. XVIII. p. 177 (1883).
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] III. p. 433. (1884).
[3]) Ztschr. phys. Chem. V. p. 481. (1890).
[4]) Ibid. VI. p. 97. (1890).
[5]) Amer. Chem. Journ. XIX. p. 83. (1897).

grenzen die Differenzen vernachlässigt werden dürfen.

Für die zweite Annahme haben wir noch keine experimentelle Erklärung.

Die dritte Annahme betreffend, müsste betont werden, dass Benders, Chroustchoffs und Packhoffs Beobachtungen zeigen, dass die Unterschiede zwischen der beobachteten Leitungsfähigkeit und derjenigen des Volumenmittels in manchen Fällen positiv, in manchen negativ sind. Obgleich nun das Resultat, welches hei der Bildung von Doppelsalzen aus dem Leitungsvermögen erhalten wird, stets dasselbe Vorzeichen hat, wie das durch das blosse Mischen erhaltene Resultat, so sind doch die Unterschiede da, wo Doppelsalze in Lösung sind, geringer, als die bei anderen Fällen erzielten Unterschiede.

Daher will es scheinen, dass, ausser in Fällen, wo eine grosse Menge Doppelsalz in Lösung vorhanden ist, das Volumenmittel-Kriterium nicbt zu Schlüssen führen kann, die irgend einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hätten.

Eine Hülfsquelle aber ist vorhanden, aus der man Beistand für derartige Forschungen schöpfen kann und die noch nicht benutzt wurde, das ist die Zersetzungstheorie der elektrolytischen Konduktion. Mag nun diese Theorie am Ende begründet sein oder nicht, bis zu einem gewissen Grade hat sie sich für zweckmässig erwiesen, die Erscheinung der elektrolytischen Leitung bis zu einem bemerkenswerten Grade zu erklären.

Betrachten wir zuerst die Uebereinstimmung zwischen dem wirklichen Leitungsvermögen und demjenigen des Volumenmittels, wenn wir die Volumina v_1 und v_2 der Lösungen des Elektrolyts 1 und 2 mischen, die ein gemeinsames Ion besitzen und deren Konzentrationen, Ionisationskoeffizienten und molekulare Leitungsfähigkeiten n_1 n_2; α_1, α_2 und μ_{∞_1}, μ_{∞_2} sind. Die Konzentrationen sind so gering, dass kein bemerkenswerter Volumen-Wechsel beim Mischen eintritt; auch findet nach vorgenommenem Mischen die Bildung von Doppelsalzen nicht statt; die Ionisationskoeffizienten werden α'_1, α'_2, der Ueberschuss des wirklichen Leitungsvermögens über das Leitungsvermögen des Volumenmittels beträgt:

$$\left\{(\alpha'_1 - \alpha_1)\, n_1\, v_1\, \mu_{\infty_1} + (\alpha'_2 - \alpha_2)\, n_2\, v_2\, \mu_{\infty_2}\right\} : (v_1 + v_2)$$

Dies wird nicht verschwinden, ausser (1) die Lösungen sind unendlich stark verdünnt (sämtliche α gleich eins) oder (2) die Lösungen sind isohydrisch ($\alpha'_1 - \alpha_1$ und $\alpha'_2 - \alpha_2$ beide gleich Null), oder (3) der Wechsel der Ionisation und andere darin vorkommende Substanzen sind nahe verwandt miteinander. Im Allgemeinen aber dürfen beim Experimentieren mit mässig verdünnten Doppelsalzlösungen nicht die Verhältnisse des Kriteriums des Volumenmittels angewendet werden.

Jones und Mackay sind auf diesem Gebiet die einzigen Beobachter, welcbe die Schwierigkeiten auch richtig erkannt haben, und da sie noch die Methode des Volumen-Mittels anwendeten, so stiessen sie auf diesen Fehler. Beim Studium von Kalium-Aluminium-Alaun und von Kalium-Chrom-Alaun entdeckten sie die Ionisationskoeffizienten einzelner einfacher Lösungen der drei Sulfate durch Gefrierpunktsbeobachtungen und fanden, dass sie für die äquimolekularen Lösungen der Aluminium- und Chromsulfate annähernd dieselben Werte haben. Sie nahmen an, dass die Unterschiede zwischen dem wirklichen Leitungsvermögen und dem des Volumenmittels in diesen Alaunlösungen, soweit sie der Ionisation Genüge leisten möchten, für beide dieselben seien. Und aus der Thatsache, dass viel grössere Unterschiede für Chromalaun als für Aluminiumalaun ausfindig gemacht wurden, zogen sie den Schluss, dass in der früheren Lösung Doppelsalz als solches vorhanden war.

Nun soll bewiesen werden, dass diese Ausnahme auch in ihrem Resultat in jeder Weise richtig war, und zwar durch die Berechnung der Differenz, wenn kein Doppelsalz in Lösung ist, Zu dem Zweck müssen μ_∞ und α' des oben genannten Ausdruckes bestimmt werden. Der erstere wird gefunden durch die von Jones und Mackay angestellten Ermittelungen über den Ionisationskoeffizienten; die molekulare Leistungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung ist annähernd das Verhältnis des letzteren zum ersten. Es wurde auf diesem Wege gefunden, dass sie 1412,759 und 763 l $^1/_2 K_2SO_4$, $^1/_6 Al_2(SO_4)_3$ und $^1/_6 Cr_2(SO_4)_3$, ausgedrückt durch 10^{-8}mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C., beträgt. Der Wert für $^1/_2 K_2SO_4$ bei 25° C (Jones und Mackays Temperatur), nach Kohlrauschs Daten berechnet, beträgt ungefähr 1465. Die Werte, welche die Ionisationskoeffizienten in den Alaunlösungen haben würden, wenn man annimmt, dass keine Doppelmoleküle vorhanden sind, mögen aus den Werten der Ionisationskoeffizienten der einfachen durch Jones und Mackay beobachteten Lösungen bestimmt werden, und zwar nach einer von

uns bereits früher mitgeteilten Methode, obschon die Daten etwas mager für diesen Zweck sind; daher müssen die Resultate mit Vorsicht aufgenommen werden. Nachdem man die erforderlichen Daten auf dem bezeichneten Wege gefunden, hat man die Differenz festgestellt, um welche das Leitungsvermögen der Alaunlösungen sich von dem arithmetischen Mittel aus der Leitungsfähigkeit der Mischungsbestandteile unterscheidet, wenn ein Doppelsalz als solches nicht vorhanden wäre. Ferner findet man, dass für Lösungen von $KAl(SO_4)_2$ und von $KCr(SO_4)_2$, mit 12 l pro Grammmolekül verdünnt, die molekulare Leitungsfähigkeit geringer ist, als das arithmetische Mittel aus den molekularen Leitungsfähigkeiten der Bestandteile der Mischung, und zwar um etwa 0,4 und 0,7 Prozent. Jones und Mackay fanden, dass für diese Lösungen die molekulare Leitungsfähigkeit um 2,6 und 8,8 Prozent geringer war als das arithmetische Mittel. Wenn man annimmt, dass diese Daten für die Berechnung genügen, so ist es doch störend, nicht allein, dass die Schlussfolgerung, welche die Beobachter inbezug auf den Chromalaun machten, sich bewahrheitet zu haben scheint, während bei Kali-Alaun das Resultat dasselbe ist, wie wenn ein Doppelsalz in Lösung wäre.

Dieselben Beobachter fanden in den Bestandteilen der Mischung die Ionisations-Koeffizienten einer Reihe von Lösungen des Natrium-Aluminium-Alauns und ebenso die Unterschiede zwischen den beobachteten Leitungsfähigkeiten und denen der Volumen-Mittel der Alaunlösungen. Man hat die Unterschiede auf die Annahme zurückgeführt, dass bei der Verwendung dieses Alauns kein Doppelsalz in Lösung vorhanden sei, obgleich die Daten bedeutend weniger zufriedenstellend als die früheren waren, ist aber zu dem Endergebnis gekommen, dass bei einer in derselben Weise wie oben vorgenommenen Verdünnung das wirkliche Leitungsvermögen um 2 Prozent grösser sein müsste als das arithmetische Mittel. Diese besondere Lösung war nicht von Jones und Mackay geprüft worden, aber nach vorhandenen Beobachtungen wollte es scheinen, als ob das wirkliche Leitungsvermögen geringer als das arithmetische Mittel sei. Man fand aber, dass, während das Leitungsvermögen grösser sein müsste als das arithmetische Mittel, wenn kein Doppelsalz in Lösung wäre, dasselbe geringer war. Dies kann nur durch Zusammenlagerung einiger Moleküle herbeigeführt werden.

Um zu entscheiden, welches wohl die Ionisationskoeffizienten in der Lösung eines Doppelsalzes waren, wenn eine Zusammenlagerung der Moleküle nicht stattfände, liegt es bei dieser Untersuchung nahe, die Methode der Volumenmittel fallen zu lassen und statt dessen das Leitungsvermögen einer Lösung auszurechnen und dies Resultat mit der beobachteten Leitungsfähigkeit zu vergleichen.

Entsprechend der Dissoziationstheorie wird, wenn eine Lösung n_1, n_2 Grammäquivalente zweier Salze enthält, welche imstande sind, Doppelsalze zu bilden, ferner wenn α_1, α_2 die Ionisationskoeffizienten, μ_{∞_1} und μ_{∞_2} das molekulare Leitungsvermögen bei absoluter Verdünnung sind, das Leitungsvermögen, wenn keine Doppelmoleküle gebildet werden, $\alpha_1 n_1 \mu_{\infty_1} + \alpha_2 n_2 \mu_{\infty_2}$ sein. Die Ausdrücke α und μ_∞, welche in dieser Formel vorkommen, lassen sich nur in ausserordentlich stark verdünnten Lösungen genau bestimmen, bei mässiger Verdünnung nur annähernd. Daher werden auch immer Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten der Leitungsfähigkeiten massig starker Lösungen entstehen, selbst auch dann, wenn ein Doppelsalz als solches nicht vorhanden ist. Aber man kann sich Aufklärung über die Höhe der Differenz verschaffen, welche durch die Fehler bei der Bestimmung der Grössen α und μ_∞ entstanden ist, indem man beobachtet und angenommene Werte der Leitungsfähigkeiten einer genügenden Anzahl vermischter Salzlösungen vergleicht, welche Doppelsalze bilden. Nachdem dies geschehen, wird bei Doppelsalzen die Beobachtung bedeutend grösserer Unterschiede, weil solche durch die Gegenwart von Doppelmolekülen herbeigeführt werden, mehr oder weniger grosse Wahrscheinlichkeit für ihr Vorhandensein gewähren. Da wir diesen Weg einschlugen so möge vorausgeschickt werden, dass wi hierbei nicht auf der Dissoziationstheorie fussen, sondern auf der Verallgemeinerung, dass die mit Hülfe der Dissoziationstheorie vorgenommene Berechnung Lösungen kennzeichnet, welche kein Doppelsalz enthalten.

Wir haben schon einen gewissen Grad der Kenntnis über die Annäherung erworben, mit welcher das Leitungsvermögen von Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion enthalten, aber keine Doppelsalze bilden dürfen, sich berechnen lassen, das heisst, bei Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid, Kalium- und Bariumchloriden und Kalium- und Natriumsulfaten. In allen diesen Fällen hat man gefunden,

dass bis zu einer Konzentration von ungefähr 1 Grammäquivalent pro Liter das Leitungsvermögen genau so hoch sich berechnet, als es gemessen wurde.

Obgleich dieser Grad von Kenntnis nicht genügt, um eine hinreichende Grundlage für den vorliegenden Zweck zu gewähren, so hielt man es für gut, ausfindig zu machen, bis zu welchem Grade der Genauigkeit man das Leitungsvermögen eines Doppelsalzes berechnen könne, und hat das Doppelsulfat von Kalium und Kupfer gewählt. Da an anderer Stelle*) eine eingehende Besprechung der Versuche veröffentlicht ist, brauchen hier über die zur Anwendung gelangenden Methoden keine näheren Angaben gemacht zu werden. Folgender Auszug möge daher genügen: Das zur Herstellung der Lösung verwendete Wasser war sorgfältig gereinigt und sein Leitungsvermögen sorgfältig gemessen worden. Die Salze wurden als chemisch rein von dem Fabrikanten bezogen, mehrmals auskrystallisiert und dann geprüft. Das Doppelsalz wurde dadurch hergestellt, dass äquimolekulare Lösungen der Bestandteile gemischt und diese Mischung bei einer Temperatur von weniger als 70° eingedampft wurde. Nach dieser Vorbereitung wurde sie analysiert. Die Zusammensetzung der Lösung wurde durch Analyse von Normallösungen ermittelt, die man allmählich verdünnte. Die Herstellung und Beobachtung sämtlicher Lösungen geschah bei 180° C; sodass Kohlrauschs Ermittelungen über das molekulare Leitungsvermögen einfacher, unendlich verdünnter Lösungen bei den Berechnungen sich wohl gebrauchen liessen, ebenso wie seine Beobachtungen über mässige Konzentration sich als absolut zuverlässig benutzen liessen. Genügend genaue Dichtigkeitsuntersuchungen sowohl über die ganze Lösung wie über die Lösungen der Mischungsbestandteile wurden gemacht, um zu zeigen, dass sich beim Mischen der letzteren keine Volumenveränderung zeige, wenigstens nicht eine solche, dass bei der Berechnung darauf Rücksicht genommen werden müsste. Beim Messen der Leitungsfähigkeit wurde Kohlrauschs Telephon-Methode verwendet indem man dabei seine und anderer Beobachter Ermittelungen benutzte. Die Beobachtung der Leitungsfähigkeit mag vielleicht einen Fehler von etwa 0,25 Prozent enthalten. Die Ionisationskoeffizienten wurden durch das bereits geschilderte Verfahren ermittelt.

*) Anm.: Archibald, Trans. N. S. Inst. Sci. IX. p. 307 (1897—98).

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen, welche an einfachen Lösungen angestellt sind, um die nötigen Daten zur Berechnung zu erhalten. Die Verdünnung wird in Litern pro Gramm-Aequivalent angegeben. Die Leitungsfähigkeiten sind die spezifisch molokularen Leitungsfähigkeiten (d. h. pro Gramm-Aequivalent) und sind durch 10^{-8} mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 10° C. angegeben.

$\frac{1}{2}$ K_2SO_4		$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$		$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	
Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen
400,0	1173	400,0	852	100,0	684	20	784
333,3	1166	333,0	832	80,0	665	15,62	771
285,7	1158	285,7	812	66,66	647	12,50	753
250,0	1152	250,0	795	50,00	610	10,00	734
222,2	1146	222,2	778	40,00	582	7,047	663
200,0	1140	200,0	763	33,33	555	5,882	651
181,8	1134	181,8	749	25,00	520	5,313	648
166,6	1130	166,6	738	22,22	508	3,692	623
150,0	1124	150,0	726	20,00	500	2,918	598
133,3	1116	133,3	713	16,66	484,0	2,431	583
125,0	1112	125,0	704	13,33	463,0	2,022	562
110,1	1104	110,1	687	12,50	455,0	1,689	541
100,0	1097	100,0	676	10,00	430,4	1,408	521

$\frac{1}{2}$ K_2SO_4		$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$		$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	
Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen
80,0	1083	80,0	651	8,00	414,0	1,176	496
60,00	1062	60,00	616	6,666	400,0	1,016	478
50,00	1046	50,00	592,0	5,000	375,0	0,847	456
45,00	1037	45,00	579,0	4,000	354,5		
35,71	1015	35,71	545,5	3,333	341,0		
30,00	997	30,00	522,5	2,500	317,0		
25,00	978	25,00	497,0	2,222	309,0		
20,00	960	20,00	479,6	2,000	302,0		
16,66	945	16,66	465,8	1,666	290,5		
15,00	936	15,00	457,5	1,333	270,6		
13,33	925	13,33	447,0	1,176	260,8		
12,50	918	12,50	441,8	1,000	248,5		
11,01	905	11,01	431,7				
10,00	895	10,00	423,5				
8,00	872	8,00	403,2				
6,000	840	6,000	378,1				
5,000	824	5,000	359,5				
4,500	815	4,500	349,9				
3,571	792	3,571	329,0				
3,000	775	3,000	318,0				
2,500	756	2,500	304,5				
2,000	736	2,000	288,2				
1,500	709	1,500	268,3				
1,333	698	1,333	261,3				
1,101	679	1,101	249,8				
1,000	672	1,000	242,1				
,806	650	,651	209,8				
,773	647	,521	192,0				

Die folgende Tabelle enthält (1) die durch die Beobachtung erhaltenen Werte des Leitungsvermögens einer Reihe von Doppelsalzlösungen; (2) die beobachteten Werte für das Leitungsvermögen gleichwertiger Lösungen von Kalium und Kupfersulfaten, das heisst von Mischungen, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Lösungen von Doppelsalzen. Durch diese Beobachtungen sollte festgestellt werden, ob solche Mischungen identisch wären oder nicht, nämlich in Bezug auf ihren Gehalt an Doppelmolekulen, wie die entsprechenden Lösungen von Doppelsalzen; (3) die Werte für das Leitungsvermögen beider, berechnet auf Grund der Annahme, dass Doppelmoleküle vorhanden seien; (4) Die in Prozenten ausgedrücken Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten für Doppelsalzlösungen, und (5) die ähnlich ausgedrückten Unterschiede zwischen dem Leitungsvermögen von Doppelsalzlösungen und gleichwertigen Mischungen. Konzentrationen sind durch Gramm-Aequivalente pro Liter ausgedrückt. Das Leitungsvermögen ist ein spezifisches und in Werten von 10^{-8}mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C. ausgedrückt.

Konzentration, Doppelsalzlösungen. $\frac{1}{2}$ Cu $K_2 (SO_4)_2$	Leitungsvermögen				
	Beobachtet		Berechnet	Unterschiede in Prozenten	
	Doppelsalzlösungen A.	Aequivalente Mischungen B.	C.	C—A	B—A
1,294	5,401	—	535,9	+ 6,38	—
1,000	423,5	425,7	447,0	+ 5,54	+ ,52
,909	394,4	396,3	414,8	+ 5,17	+ ,48
,7500	340,1	341,2	354,7	+ 4,29	+ ,32
,6666	310,5	311,6	322,4	+ 3,83	+ ,35
,5000	246,3	246,9	254,9	+ 3,49	+ ,24
,4000	205,9	206,4	212,3	+ 3,11	+ ,24
,3333	176,7	176,4	181,7	+ 2,83	— ,17
,2222	126,1	126,0	128,1	+ 1,59	— ,07
,1666	99,21	99,33	99,85	+ ,65	+ ,12
,1000	65,20	65,31	65,44	+ ,37	+ ,16
,0909	60,21	60,29	60,34	+ ,22	+ ,13
,0750	50,96	51,02	51,12	+ ,31	+ ,11
,0666	46,26	46,20	46,13	— ,20	— ,08
,05000	35,89	35,86	35,79	— ,28	— ,08
,04000	29,40	29,45	29,43	+ ,10	+ ,17
,03333	25,18	25,14	25,11	— ,28	— ,15
,02222	17,59	17,62	17,64	+ ,34	+ ,17
,01666	13,88	13,86	13,85	— ,22	— ,14
,01000	8,760	8,770	8,784	+ ,27	+ ,11
,00800	7,180	—	7,196	+ ,22	—
,00750	6,776	6,781	6,797	+ ,31	+ ,07
,00600	5,584	5,574	5,569	— ,26	— ,17
,00500	4,730	4,724	4,719	— ,23	— ,12

Aus der vorangehenden Tabelle geht hervor, dass für die Lösungen von Doppelsalz der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Werten von 0,1 Grammäquivalent aufwärts den Beobachtungsfehler gering erscheinen lasst, da sie bei der Konzentrationseinheit die Grösse von 5,5 Prozent erreichen und die Leitungsfähigkeiten geringer sind, als sie es beim Vorhandensein von Doppelmolekülen sein würden. Es ist ferner klar, dass bei der Konzentrationseinheit das Leitungsvermögen der Doppelsalzlösungen geringer ist, als dasjenige der gleichwertigen Mischungen.

Um mit grösserer Sicherheit beurteilen zu können, ob die Unterschiede in obiger Tafel den annähernden Werten von d und μ_∞, welche bei der Berechnung zur Verwendung kamen, entsprachen, werden Beobachtungen über das Leitungsvermögen gleichgrosser Volumina äquimolekularer Lösungen eines jeden Bestandteils des oben genannten Doppelsalzes und anderer Sulfate gemacht; man löste Zinksulfatlösungen mit Lösungen von Kupfersulfat und Natriumsulfat mit solchen von Kaliumsulfat. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis:

Konzentration der Lösungsbestandteile	Leitungsvermögen der Mischung					
	$^1/_2$ $CuSO_4$ und $^1/_2$ $ZnSO_4$			$^1/_2$ K_2SO_4 und $^1/_2$ Na_2SO_4		
	Beobachtet	Berechnet	Unterschied in Prozenten	Beobachtet	Berechnet	Unterschied in Prozenten
1,000	245,4	245,1	— 0,12	568,5	570,0	+ 0,26
,909	. . . .	. . . .	. . . .	526,6	528,1	+ ,29
,850	215,3	215,6	+ ,13	452,8	451,9	— ,19
,750	199,7	199,4	— ,15	414,4	413,3	— ,26
,6666	. . .	. . .	. . .	324,6	323,8	— ,24
,6000	170,5	170,1	— ,23	267,2	267,7	+ ,19
,5000	147,5	147,5	+ ,12	147,3	147,1	— ,13
,4000	124,5	124,6	+ ,08	81,49	81,40	— ,11
,2000	73,20	73,30	+ ,13	66,70	66,82	+ ,18
,1000	42,83	42,76	— ,16	63,02	63,12	+ ,15
,0850	37,63	37,68	+ ,13	51,67	51,60	— ,13
,0800	. . .	. . .	. . .	43,51	43,48	— ,07
,0750	33,88	32,82	— ,17			
,0600	28,55	28,50	— ,17			
,0500	24,01	24,05	+ ,16			
,0400	20,36	20,32	— ,19			
,0200	12,05	12,03	— ,15			
,0125	7,830	7,837	+ ,08			

Bei beiden Mischungsarten sieht man deutlich, dass die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten sich innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers halten bis zu einer Konzentration von 1 Grammäquivalent pro Liter. Sie haben weder die bei Doppelsalzlösungen gefundenen hohen noch die um weniges geringeren Werte, welche man bei äquivalenten Mischungen fand.

Bei der Berechnung einer jeden dieser Mischungsreihen wurden natürlich Doppelsalzlösungen verwendet. Wenn daher die Unterschiede in diesem Falle den falschen Werten von α und μ_∞ entsprachen, dürfen wir erwarten, ähnliche Unterschiede zu finden in wenigstens einer der letzten Mischungen, wenn vielleicht auch nicht so gross. Daher erscheint es wahrscheinlich, dass die in den Doppelsalzlösungen und äquivalenten Mischungen beobachteten Unterschiede nicht Fehlern in den Angaben fur die Berechnung entsprechen.

Der Fall liegt so:

1. In allen bisher besprochenen Lösungen lässt sich das Leitungsvermögen der Lösungen, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion enthalten, vermittelst der Dissoziationstheorie berechnen bis zu einer Konzentration von etwa 1 Grammäquivalent pro Liter.

2. Das Leitungsvermögen von Doppelsulfaten des Kaliums und Kupfers lässt sich in ähnlicher Weise bis zu einer Konzentration von etwa 0,1 g berechnen und hat bei Konzentration 1 einen bedeutend geringeren Wert, als der durch die Annahme berechnete, dass Doppelmoleküle nicht vorhanden seien.

3. Das Leitungsvermögen äquimolekularer einfacher Lösungen von Zink- und Kupfersulfat und von Kalium- und Natriumsulfat lässt sich innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers bis zur Konzentrationseinheit berechnen.

4. Die Lösungen von Doppelsalz haben bei der Konzentrationseinheit eine bedeutend geringere Leitungsfähigkeit als die äquivalenten Mischungen.

5. Die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten des Leitungsvermögens von Doppelsalzlösungen und äquivalenten Mischungen und zwischen den in diesen beiden Fällen beobachteten Werten sind solche, wie sie durch das Vorhandensein von Doppelmolekülen in beiden und in wenig grösserer Anzahl auch in den Doppelsalzlösungen wie in äquivalenten Mischungen würden bedingt werden.

Ein zusammenhängendes Studium des Vorhandenseins von Molekülkomplexen in

Lösungen verlangt die Anwendung anderer Verfahren sowohl wie Leitungsmethoden. Der Zweck, die Aufmerksamkeit auf den vorliegenden Artikel zu lenken, ergiebt sich aus dem wachsenden Nutzen der Leitungsmethoden und der Möglichkeit, das Leitungsvermögen von Lösungsmischungen zu berechnen mit Hülfe der Dissoziationstheorie für Fälle, in denen sich Komplexmoleküle nicht bilden.

REFERATE.

Fällung des Kupfers auf elektrischem Wege nach dem Dumoulinschen Verfahren. (L'Industrie Electro-Chimique. III. 55.)

Gegenwärtig wird das Dumoulinsche Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren und Platten in England von der Electrical Copper Company zu Widness ausgebeutet. Diese Gesellschaft ist Eigentümerin der Dumoulinschen Patente, die man, wie wir hören, nächstens auch in Frankreich ausbeuten will. Nach Herrn J. B. Kershaw umfasst die Einrichtung in Widness eine Dampfmaschine von 50 Pferden für die mechanischen Vorrichtungen und 5 Peachsche Dampfmaschinen von je 160 PS., mit denen unmittelbar 5 Cramptondynamos verkuppelt sind. Diese Gleichstromdynamos liefern jeder 1300 Ampère und 75 Volts. Es sind 30 Behälter zur Elektrolyse vorhanden; letztere sind aus Holz mit innerer Bleibelegung. Jeder Elektrolysator enthält eine drehbare Kathode, 12 Fuss lang und 16 Zoll im Durchmesser. Diese horizontal angeordnete Kathode wird nur zur Hälfte in den Elektrolyten getaucht. Letzterer enthält 40% Kupfersulfat und 7% freie Säure. Diese Lösung läuft aus einem Elektrolysator in den anderen, wird aber nach jedem Durchgange abfiltriert und gekühlt. Die Anoden sind unterhalb der Kathoden untergebracht. Sie sind in einem oder mehreren Stücken vorhanden und haben halbkreisförmige Gestalt, sodass die anodische Oberfläche parallel ist der eingetauchten kathodischen Oberfläche. Das auf der Kathode niedergeschlagene Kupfer wird dicht und kohärent gemacht, und zwar durch Reiben des Niederschlags mit langen Streifen von Schafleder, die oberhalb der Kathode aufgehängt sind. Diese Schaflederstreifen müssen sorgfältig entfaltet sein und sind ziemlich lang, so dass also ihr inneres Ende auf der Kathode ruht. Bei gewöhnlichem Gange gebraucht man 10 Stunden, um 44 Pfd. Kupfer zur Kathode niederzuschlagen und eine Rohre herzustellen, die 14 Unzen pro Quadratfuss wiegt. Die Stromdichte schwankt zwischen 35 bis 40 Ampère pro Quadratfuss. Die elektromotorische Kraft ist im Anfang 1,6 Volts, wächst aber unmerklich im Verhaltnis, wie sich die Anode auflöst. Die Kupferrohren, die man so erhält, werden sofort gespalten und in Plättchen von 40 □-Fuss verwandelt. Die Einrichtung zu Widness kann 60 Platten pro Tag liefern. Die Produktion wird aber vergrossert werden, da man dort Elektrolysatoren zur Herstellung der Kupferrohren für Rohrenkessel aufstellt. Mit dem nach Dumoulinschem Verfahren erhaltenen Kupfer angestellten Versuche haben ergeben: Zug = $18\frac{1}{2}$—24 Tons und Verlängerung = 28—30%.

Herstellung der Eisenlegierungen nach dem Heiblingschen Verfahren. (»L'Industrie Electro-Chimique«. III. 50.)

Das Heiblingsche Verfahren zur Herstellung von Eisenlegierungen besteht in der Reduktion passend gewählter Metalloxyde unter eine Schmelze von Kalk und Kohlenstoff. Man erhält also gleichzeitig eine Eisenlegierung und Kohlenstoffcalcium. Der Ofen hat zylindrische Form oder die Form eines abgestumpften Kegels und ist aus feuerfesten Steinen erbaut. Die Sohle ist beweglich und zwar aus Gusseisen und ruht auf einer zweiten, ebenfalls beweglichen, aber aus Kohlenziegeln bestehenden Sohle. Diese letztere wird mit dem negativen Pole einer Elektrizitätsquelle verbunden. Das zu reduzierende Gemisch von Erzen oder Metalloxyden wird mit so vielen Kohlenstoffatomen versetzt, als es Sauerstoffatome enthalt. Das Schmelzmittel besteht aus einem Gemenge von gepulvertem Kalk mit wenigstens drei Atomen Kohlenstoff pro Molekülkalk. Um eine Legierung von der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten, muss man das Gewicht der ersten Herdsohle, deren Gusseisen sich vollständig mit den reduzierten Metallen verbindet, mit in Rechnung ziehen.

Um das Silicium zu entfernen, empfiehlt der Erfinder einen Zusatz von Flussspath zur Charge. Nach ihm sind die nachstehenden Reaktionen folgende: Die Oxyde werden reduziert und geben eine Legierung. Letztere löst Kohlenstoff auf, der wieder auf das Calcium einwirkt, das aus der Reduktion des Kalks entsteht und giebt Kohlenstoffcalcium. Da die geschmolzene Legierung schwerer ist als Kohlenstoffcalcium, so sammelt sich die Legierung regulinisch unter dem Kohlenstoffcalcium an, welche fast alles Silicium als Kohlenstoffsilicium enthält. Das Heiblingsche Verfahren hat bisher keine praktische Anwendung erfahren.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Galvanisches Element. v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co. in Hamburg. D. R. P. 106025.



Fig. 9.

Die mit depolarisierender Masse gefüllte und durch eine Isolationsschicht *f* abgeschlossene Kohlenelektrode steht auf einer aus schwer löslichen schwefelsauren Salzen mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Natron oder gleichwertigen Stoffen bestehenden Schicht *d*, welche den Boden des Batteriegefässes bedeckt. In der Bodenschicht können zur Erhöhung der Wirksamkeit des Elementes metallische Einbettungen in Form von Platten, Spänen, Kugeln u. s. w. vorhanden sein. Die poröse Scheidewand *e*, auf welcher die Zinkelektrode *g* steht, trennt die Bodenschicht von dem die Elektroden umgebenden Elektrolyten. Derartige Elemente geben eine lange Zeit konstante Klemmenspannung von über 2 Volt.

Säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung der Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundärelementen. — Max Schneevogl in Berlin. D. R. P. 106026. (Zusatz zum Patent 104104.)

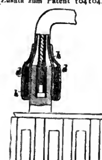


Fig. 10.

Die bei dem Hauptpatent zum Festklemmen der von dem Kabelende gelösten Umhüllung *h* zwecks Herstellung eines säuredichten Abschlusses benutzte Ueberfallmutter wird durch federnde Ringe *d* ersetzt, welche die elastische Hülle *h* gegen die geriffelte Aussenfläche des Ansatzes *e* pressen. Der äusserste Rand des umgebogenen Endes der Hülle *h* wird mit dieser oberhalb der Ringe zusammengeklebt, um die Ringe gegen den Angriff der Säure und das Herabfallen zu schützen.

Sammlerelektrode. — Alfred Henneton in Lille, Frankreich. D. R. P. 106027.

Die aus spiralförmig aufgerolltem Bleiband bestehende Elektrode unterscheidet sich von den bekannten Elektroden dieser Art dadurch, dass die einzelnen Lagen an den Stirnseiten in Richtung eines Durchmessers verlötet und dann mitsamt den Lötstreifen in der Richtung eines Radius aufgeschlitzt sind.

ALLGEMEINES.

Ueber Aluminium-Politur teilt die Zeitschrift »Alumin. World« folgendes mit: Glatte Flächen erhalten Politur, ganz so wie Messingflächen, durch Polierrot auf der Lederscheibe. In Amerika ist ein Poliermittel sehr beliebt, das aus 1 Teil Stearinsäure, 1 Teil Walkerde und 6 Teilen Trippel besteht; man benutzt es mittelst eines Leder- oder Lappenballens. Durch eine schnelllaufende Stahlkratzbürste kann man Sand-Gusswaren einen hohen Glanz erteilen und die durch zu heisses Metall hervorgebrachten gelben Streifen entfernen; grössere Glätte erzielt man durch feine Bürsten. Das rauhe, gekörnte Aeussere, welches die Gegenstände hierbei erhalten, bringt oft einen gefälligen Eindruck hervor. Zum Polieren von Hand wird als Schmiermittel eine Mischung von Vaselin mit Kerosinöl oder eine Lösung von 35 g Boraxpulver in 1 l heissem, mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem Wasser gebraucht. An der Drehbank soll es von Vorteil sein, wenn der Polierer, um eine dauernde Schmierung zu erzielen, mit den Fingern seiner linken Hand ein mit genannter Mischung angefeuchtetes Stück Flanell gegen das zu polierende Stück drückt; letzteres bedarf des Schmierens umso mehr, je schneller gedreht wird. Sehr schöne Wirkungen sollen sich dadurch erzielen lassen, dass man den polierten Stempel prägt, welcher unpolierte Figuren im Relief zeigt. Die Reinigung von Fett und Schmutz geschieht am besten durch Eintauchen in Benzin. Um die dem Aluminium eigene, schön weisse Farbe hervortreten zu lassen, wird folgendes Verfahren angegeben: Man tauche das Aluminiumstück in eine starke Lösung von Aetznatron oder Aetzkali, bringe es darauf in ein Bad, das aus 2 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure besteht, dann in reine Salpetersäure und schliesslich in durch Wasser verdünnten Essig. Nach einem Abspülen durch Wasser trocknet man in heissen Sägespänen und poliert noch, soweit nötig, mit dem Polierstahl oder Blutstein.

Feilen mittelst Elektrizität zu schärfen, ist ein Verfahren, welches nach einer Mitteilung der »Schweiz. Zeitschr. für Metall- und Maschinen-Industrie« mit gutem Erfolge in England zur Anwendung gebracht worden sein soll. Die Feile wird bei diesem Verfahren zunächst mit einer Lösung von Soda in heissem Wasser gründlich gereinigt und dann in einem Bade von 40 T. Schwefelsäure und 1000 T. Wasser mit dem positiven Pole einer Stromquelle in Verbindung gebracht. Der negative Pol wird mit einer Spirale aus Kupferdraht verbunden, welche um die Feile herumläuft, ohne dieselbe zu berühren. Nach einer Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Feilen von etwa 10 Minuten Dauer wird bei genügender Intensität des Stromes der Schärfungsprozess beendigt sein. Die Feile wird dann aus dem Bade herausgenommen, gründlich abgewaschen und getrocknet.

Metallpulver von grosser Feinheit kann nach »Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard« erreicht werden, wenn man geschmolzenes Metall in dünner Schicht zwischen zwei nahegerückten Elektroden durchfallen lässt, durch welche ein Strom von geringer Spannung, aber grosser Dichte geschickt wird. Die Metallschicht wird dann in einen feinen Pulverregen aufgelöst; die Feinheit des Pulvers ist von der Temperatur des geschmolzenen Metalles abhängig. Verwendbar für die Gewinnung von Bleistaub zu Akkumulatorplatten; zur Ueberführung von flüssigem Eisen in Stahl.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Mulhall—Harper. Comparative Statistical Tables and Charts of the Commerce of the World. Compiled by William Harper. Philadelphia 1899. Commercial Museum.

Vigneron, E., ancien Professeur à l'École supérieure d'Électricité, Ingénieur au Service technique de la Cie. générale des Omnibus, et **Letheule, P.**, Ingénieur à la Cie. Thomson-Houston. — **Mesures électriques.** Essais de laboratoire. Petit in-8, avec 44 figures. Paris 1900. Gauthier-Villars, Editeur. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.) Broschiert 2,50 fr. — Kartoniert 3 fr.

Das Werk behandelt die Laboratoriums-Messungen; die Versuche sind in einem Anhange angeführt.

Die Verfasser sind bemüht, in diesem Werke alle ihre Erfahrungen, die der grosseren Anzahl der Elektrotechniker unbekannt sind, niederzulegen.

Ganz besonders ausführlich sind die Instramente für die Schwingungen behandelt. Die Grundprinzipien aller Instrumente sind eingehend angegeben. Bei der Beschreibung haben sich die Verfasser befleissigt, die praktische Handhabung der einzelnen Teile, sowie die Berechnung der Genauigkeit der vorgenommenen Versache zu erklären.

Rodet, Prof. J., Ingenieur des arts et manufactures. **Berechnung der Leitungen für Mehrphasenströme.** Autorisierte deutsche Uebersetzung von M. Lachmann, Ingenieur für elektrische Bahnen. Mit 22 Figuren. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis broschiert M. 2,75.

Arndt, Dr. Kurt. Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Berlin 1900. Verlag von Mayer & Müller. Preis M. —,80.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen:

Kl. 21. D. 9530. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Beleuchtungskörper. — Fritz Dannert, Berlin, Spenerstrasse.

Kl. 21. V. 3309. Elektrische Widerstände mit auf einzelnen Platten durch Emaille o. dgl. befestigten Widerstandselementen. — Eugen Vogel, Hamburg-Uhlenhorst.

Kl. 21. P. 10593. Verfahren zur Sicherung gegen die Entladung von Sammlerbatterien über eine zulässige Grenze hinaus. — Pope Manufacturing Company, Hartford, Connecticut, V. St. A.

Kl. 21. L. 13244. Sammlerelektrode. — Edwin Lyman Lobdell, Chicago, V. St. A.

Kl. 21. T. 6260. Sammlerelektrode. — Emil Topp, Berlin, Kleiststrasse 8.

Kl. 22. W. 14838. Verfahren zur Herstellung von Mineralfarben und Farblacken durch Elektrolyse. — Hermann C. Woltereck, New-York, 15/25 Whitchallstrasse. V. St. A.

Kl. 21. P. 10332. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. Charles Pollack, Frankfurt a. M., Mainzer Landstrasse 253, z. Zt. Yau, Frankr.

Kl. 21. P. 10850. Einbau von Sammlerelektroden in den Batteriebehälter unter Verwendung von Stützscheiben. — Ch. Pollack, Yau, Frankr.

Kl. 21. B. 24828. Erregerflüssigkeit für galvanische Elemente. — Henry Blumenberg jr., Wakefield, V. St. A.

Erteilungen:

Kl. 12. 109971. Verwendung von substanziell verschiedenen Elektroden bei elektrolytischen Prozessen. Dr. O. Strecker und Dr. H. Strecker, Köln.

Kl. 21. 110030. Schutzhülle für ausserhalb des Batteriegefässes regenerierte und mit dem Elektrolyten getränkte Elektroden. — H. Schloss, Berlin, Blumenstrasse 74.

Kl. 21. 110210. Primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen. — C. W. Jungner, Stockholm.

Kl. 21. 110228. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Schicht von Bleisuperoxyd auf Sammlerelektroden. — Dr. H. Beckmann, Witten, Ruhr.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 128664. Typensucher für Sammlerbatterien nach Art der gebräuchlichen Rechenschieber. Akkumulatoren-Fabrik, A.-G. Berlin.

Kl. 21. 128843. Akkumulator, bei welchem die mit vollen oder durchlochten Plantéplatten belegten Masseplatten, durch geeignete Isolation von einander getrennt, in eine Zelle eingebaut sind. Josef Gawron, Berlin, Barbarossastrasse 75.

Kl. 21. 128849. Akkumulator, bei welchem die gesamte wirksame Oberfläche der positiven Masseplatten-Elektroden mit durchbrochenen dünnen Plantéplatten belegt ist. Josef Gawron, Berlin, Barbarossastrasse 75.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 2. 1. Mai 1900.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT, DIE ERGEBNISSE DER ELEKTROLYSE IN LÖSUNGEN ZU BERECHNEN, DIE ZWEI ELEKTROLYTE MIT EINEM GEMEINSCHAFTLICHEN ION ENTHALTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

Wenn man den elektrischen Strom durch eine Lösung schickt, die zwei Elektrolyte enthält, so wird er nach der Dissoziationstheorie der Elektrolyse zum Teil von den freien Ionen des einen und zum Teil von denen der anderen Elektrolyten geleitet. In welchem Masse dies von dem einen oder andern geschieht, hängt ab von der Anzahl der freien Ionen der bezüglichen Elektrolyten, die zugegen sind, und von ihren Geschwindigkeiten in der Richtung des Stroms. Man bezeichne nun mit N_1 N_2 die Anzahl der Grammäquivalente pro Volumeinheit in einer verdünnten Lösung, die zwei Elektrolyte, 1 und 2, enthält, die ein Ion, z. B. den elektropositiven Bestandteil, gemeinsam haben (natürlich kann man auch, mutatis mutandis, das Folgende auf den Fall übertragen, wo der elektropositive Bestandteil gemeinschaftlich ist), wobei vorausgesetzt wird, dass die beiden Elektrolyte nicht chemisch auf einander einwirken und keine Neigung zeigen, Verbindungen einzugehen. Man bezeichne ferner mit α_1 α_2 die Zersetzungskoeffizienten der bez. Elektrolyte, mit s den Querschnitt der elektrolytischen Zelle, durch welche der Strom geschickt wird, und zwar während der Zeit t, und endlich mit u_1 u_2 die Geschwindigkeiten der beiden elektropositiven Bestandteile. Dann sind $s\,t\,\alpha_1\,N_1\,u_1$ und $s\,t\,\alpha_2\,N_2\,u_2$ die Ausdrücke für die Anzahl Gramme des elektropositiven Bestandteils, die durch den Strom durch einen Querschnitt der Zelle umgesetzt sind. Wenn v die Geschwindigkeit des elektronegativen Bestandteils ist, so sind $s\,t\,\alpha_1\,N_1\,v$, $s\,t\,\alpha_2\,N_2\,v$ die Anzahl Gramme des ähnlich umgesetzten elektronegativen Bestandteils. Hieraus ergiebt sich für die Anzahl der entsprechenden Anzahl Gramme des elektropositiven Bestandteils, die ursprünglich an der Kathode erscheinen werden, der Ausdruck: $s\,t\,\alpha_1\,N_1\,(u_1 + v)$ und bez. $s\,t\,\alpha_2\,N_2\,(u_2 + v)$.

Von den in obigen Ausdrücken enthaltenen Grössen können s, t, N_1, N_2 bei allen Beobachtungen des Ganges der Elektrolyse von oben bezeichneten Lösungen bestimmt werden. Die Werte von α_1 und α_2 können im Falle solche Lösungen vorhanden sind,

ebenfalls bestimmt werden. Man muss aber die Lösung genügend verdünnen und ferner zuverlässige Angaben besitzen über die Aenderung des Leitungsvermögens einfacher Lösungen mit 1 und 2 mit der Konzentration. Die bereits früher beschriebene Methode ist mit Erfolg auf die Berechnung des Leitungsvermögens und anderer physikalischer Eigenschaften angewandt worden, und zwar nicht allein bei Lösungen, die zwei Elektrolyte enthielten, sondern die noch komplizierter waren.

Die Werte, welche die Geschwindigkeiten der Ionen in genügend verdünnter Lösung eines einzelnen Elektrolyten unter einem gegebenen Potentialwert haben werden, kann man bestimmen, wenn man zuverlässige Angaben über ihr Leitungsvermögen und ihre elektrolytische Zersetzung besitzt. Aber wie man diese Geschwindigkeiten nach der Dissoziationstheorie als geändert betrachten muss durch das Zugegensein eines anderen Elektrolyten in der Lösung, ist nicht bekannt. Wenn man daher die obigen Ausdrücke zur Berechnung des Betrags der durch den Strom umgesetzten Ionen verwenden will, so muss man zunächst eine Annahme machen und zwar über die Frage, wie die Ionengeschwindigkeiten in zusammengesetzter Lösung sich zu ihren bekannten Werten in einfachen Lösungen verhalten. Die Annahme wird dann durch einen Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten Werten der umgesetzten Mengen von Ionen bewiesen.

Es scheint nun die Annahme natürlich, die auch allgemein verbreitet ist, dass in dem Falle verdünnter zusammengesetzter Lösungen die Ionengeschwindigkeiten jedes Elektrolyts direkt durch die Gegenwart eines oder mehrerer andern nicht beeinflusst wird. Aber selbst wenn das sicher ist, so entsteht doch die Frage: Sind die Geschwindigkeiten der Ionen der bez. Elektrolyte dieselben, wie sie a) in einfacher Lösung, sind, deren Konzentration gleich ist der Konzentration der zusammengesetzten Lösung bezogen auf die bez. Elektrolyte, oder b) wie sie in einfacher Lösung sind, die eine ionische Konzentration haben, die gleich der Konzentration der zusammengesetzten Lösung, bezogen auf die freien Ionen der in Betracht kommenden Elektrolyte? Es könnten sich noch andere Annahmen aufdrängen, aber diese scheinen am einleuchtendsten zu sein. Es ist zwecklos, von vornherein sie auf ihre Wahrscheinlichkeit zu prüfen, seit es möglich ist, sie am Prüfstein der Thatsachen zu erproben; ich muss aber doch noch einflechten, dass die letztere Annahme unwahrscheinlicher erschien, da sie sich mehr mit der Dissoziationstheorie deckt. Wenn nun als wahrscheinlich angenommen wird, dass die Geschwindigkeiten der freien Ione des Elektrolyts 1 in verdünnten Lösungen, die 1 und 2 enthalten, direkt durch die Anwesenheit von 2 unberührt bleiben, so würde es auch gleich wahrscheinlich erscheinen, dass sie auch durch die Gegenwart unzersetzter Moleküle von 1 nicht beeinflusst werden, sodass sie also abhängig sind lediglich von der Anzahl der freien Ionen von 1 in der Lösung, und dass sie folgerichtig so gross sein müssen wie in einer einfachen Lösung von 1, die dieselbe Anzahl freier Ionen pro Volumeinheit hat. Für ausserordentlich verdünnte Lösungen jedoch sind die beiden Annahmen nicht zu unterscheiden, und für stark verdünnte Lösungen können sie also beide fast dieselben Resultate geben.

Da die Ionengeschwindigkeiten einfacher Lösungen aus ihren Hittorfschen Transferenz-Zahlen berechnet werden können, so kann man die obigen Ausdrücke in bequemer Form überführen wie folgt: Wenn α der Zersetzungskoeffizient einer einfachen Lösung ist (wenn man die einfache Lösung nach einer der beiden oben erwähnten Annahmen betrachtet), u die Geschwindigkeit des elektropositiven Teils, v die Hittorfsche Transferenzzahl für den positiven Bestandteil, μ das äquivalente Leitungsvermögen, μ_∞ dasselbe Leitungsvermögen in unendlich verdünnter Lösung, P der Potentialwert und η das elektrochemische Aequivalent des Wasserstoffs, so hat man:

$$u = \eta P v \mu \alpha = \eta P v \mu_\infty,$$

wenn die Lösung genügend verdünnt ist. Hieraus ergiebt sich die Anzahl der Grammäquivalente der bez. positiven Teile, die durch den Strom umgesetzt werden, gleich: $s t \eta P \alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty_1}$ und $s t \eta P \alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty_2}$. Hierin bedeuten: α_1 und α_2 die Zersetzungskoeffizienten der betr. Elektrolyte in der zusammengesetzten Lösung, μ_{∞_1} und μ_{∞_2} das äquivalente Leitungsvermögen in unendlicher Verdünnung, und zwar von einfachen Lösungen der betr. Elektrolyte, und endlich v_1 und v_2 die Transferenzzahlen der positiven Teile für die einfachen Lösungen von 1 und 2 bezw. die man mit Hülfe der obigen Annahmen bestimmt.

Mit Hülfe dieser Ausdrücke kann man sofort beweisen, dass die Ergebnisse der Elektrolyse verdünnter zusammengesetzter Lösungen berechnet werden können, und dass die oben gegebenen Annahmen anwendbar sind.

Zwei Untersuchungen, die neulich von Schrader und Hopfgartner veröffentlicht wurden, setzen uns in den Stand, eine Reihe solcher Beweise anzuwenden. Beide Beobachter studierten mehr oder weniger verdünnte wässerige Lösungen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthielten, und messen in jedem Falle die Aenderungen, die infolge des Durchgangs des Stromes in dem Teile der die benachbarte Elektrode umgebenden Flüssigkeit und die Menge Silber, die in einem Voltameter ausgefällt wurde, durch welches man denselben Strom schickte. Sie bestimmten so die Mengen der verschiedenen Ionen, die durch den Strom umgesetzt wurden, und die totale Menge dieser Ionen, die anfänglich bei den Elektroden auftraten. Schraders Lösungen enthielten Kaliumjodid und -chlorid, ferner Schwefelsäure und Kupfersulfat, während Hopfgartner Chlornatrium und Salzsäure, sowie Bariumchlorid und Salzsäure untersuchte.

Keine von beiden Abhandlungen liefert aber alle für die vollständige Anwendung der oben gegebenen Ausdrücke erforderlichen Daten, da die Werte von s und P nicht beobachtet wurden. Man muss sich daher auf die Berechnung des Verhältnisses zwischen den Mengen der verschiedenen Ionen, die durch den Strom umgesetzt werden, beschränken. Man nenne es Transferenzverhältnis, und es wird offenbar durch den Ausdruck:

$$R = \frac{\alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty_1}}{\alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty_2}}$$

wiedergegeben. Aus demselben Grunde kann auch die Gesamtzahl äquivalenter Grammionen, die an den Elektroden auftreten, nicht berechnet werden. Man kann aber die beobachteten Werte der durch den Strom umgesetzten Mengen der verschiedenen Ionen benutzen, um eine partielle Berechnung der Gesamtzahl der äquivalenten Grammionen durchzuführen, die an den Elektroden erscheinen. Diese ist natürlich gleich der Anzahl der Grammäquivalente Silber, die im Voltameter gefällt wurden. Denn die Gesamtzahl der Gramme des elektropositiven Bestandteils z. B., die sich an der Kathode ausscheiden, wird sein:

$$Q = s\,t\,\eta\,P\,(\alpha_1 N_1 \mu_{\infty_1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty_2})$$
$$= s\,t\,\eta\,P\left(\frac{\alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty_1}}{v_1} + \frac{\alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty_2}}{v_2}\right)$$
$$= \frac{M_1}{v_1} + \frac{M_2}{v_2}$$

worin M_1 und M_2 die Anzahl Gramm des positiven Bestandteils bedeuten, die vom Strom umgesetzt werden. Wenn $q_1\ m_1\ m_2$ die entsprechenden Werte in Gramm sind von Q, M, M_2 und $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ die äquivalenten Gewichte von Silber und der verschiedenen Ionen von 1 und 2, so hat man:

$$q = \frac{\alpha\, m_1}{\alpha_1 v_1} + \frac{\alpha\, m_2}{\alpha_2 v_2}$$

Die Möglichkeit der Berechnung des Silberniederschlags q, mit Hülfe dieses Ausdrucks, kann nur als partieller Beweis für die Anwendbarkeit der Dissoziationstheorie und der besonderen Annahme gelten, welche die Werte von v_1 und v_2 bestimmt, aber dieser Beweis ist trotzdem bemerkenswert.

Die in den obigen Ausdrücken vorkommenden Werte der N und m werden von den oben erwähnten Beobachtern geliefert. Für die μ_∞ wurden Kohlrauschs Werte benutzt, nämlich: 1030 für Chlornatrium, 1150 für Chlorbarium, 3530 für Salzsäure, 1230 für Kaliumjodid und -chlorid, 3740 für Schwefelsäure und 1120 für Kupfersulfat, alle Werte ausgedrückt in Zahlen, die 10^{-8} mal grösser sind als das Leitungsvermögen von Quecksilber bei 0° C. Diese Werte gelten für 18°, und die Beobachtungen Hopfgartners wurden ungefähr bei dieser Temperatur angestellt. Schrader giebt die Temperatur nicht an, bei der er seine Beobachtungen anstellte, die er also bei der gewöhnlichen im Laboratorium herrschenden Temperatur, d. s. ungefähr 18° C., angestellt haben wird.

Für die Atomgewichtszahlen wurden folgende Werte benutzt: 107,94 für Silber, 23,06 für Natrium, 137 für Barium, 63,0 für Kupfer, 126,86 für Jod und 35,453 für Chlor.

Die Werte der α wurden nach der eben erwähnten Methode bestimmt; diese verlangt die Kenntnis des Leitungsvermögens hinreichend ausgedehnter Reihen einfacher Lösungen der verschiedenen Elektrolyte. Folgende bei 18° C angestellten Beobachtungen sind zuverlässig: Kohlrauschs Beobachtungen für alle diese Elektrolyte, die von Mc. Intosh für Natriumchlorid und Salzsäure, die von Mc. Kay für Natrium- und Bariumchlorid und die von Archibald für Natrium- und Kaliumchlorid und Kupfersulfat. Für die Chloride und Kupfersulfate sind daher genügend vollständige Angaben vorhanden, um die Konzentrationen von Ionen aufzufinden, die den Verdünnungs-

reihen der einfachen Lösungen entsprechen, ebenso kann man die Kurve zeichnerisch festlegen, welche die Konzentration der Verdünnung der Ionen bestimmt. Für Jodkalium Schwefelsäure waren die Daten etwas mager, aber sie lieferten doch eine genügende Zahl von Punkten, um zu zeigen, dass die Gestalt der Kurven den bez. Kurven für Chlorkalium und Kupfersulfat ähnlich war. Die Kurven wurden dementsprechend durch die wenigen bekannten Punkte derart eingetragen, dass sie diese Aehnlichkeit zum Ausdruck brachten, waren aber natürlich nicht so zuverlässig wie die anderen. Die α wurden aus den oben genannten Kurven nach dem bereits erwähnten Verfahren bestimmt. Es muss jedoch beachtet werden, dass diese Methode voraussetzt, dass der Festsetzungskoeffizient für eine einfache Lösung gleich ist dem Verhältnis des äquivalenten Leitungsvermögens zum äquivalenten Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung; diese Annahme ist aber, streng genommen, nur für ausserordentliche Verdünnung gültig und unter der Voraussetzung, dass die Art und Weise der Zersetzung aller Moleküle jedes einzelnen Elektrolyten dieselbe und unabhängig von der Verdünnung ist.

Bei der Anwendung dieser Methode hatte der Verfasser vorausgesetzt, dass in allen Fallen die Lösungen nur Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthielten. In dem Falle der Schwefelsäure und des Kupfersulfats ist aber diese Annahme zweifelhaft. Denn 1. H_2SO_4 kann sich in H und HSO_4 als Ionen zersetzen, denn Ostwald hatte gefunden, dass er die Aenderung der Leitungsvermögen der Lösungen dieser Säure mit der Konzentration nur durch die Annahme erklären konnte, dass die Säure in Lösungen von starkem Gehalt sich in H und HSO_4 zersetzt, aber in H_2 und SO_4 nur bei genügend starker Verdünnung. In diesem Falle würde die Lösung zwei Elektrolyte mit keinem gemeinschaftlichen Ion enthalten, und ein drittes Ion, nämlich $Cu(HSO_4)_2$, das saure Kupfersulfat, könnte sich durch die Verbindung der freien Ione bilden. Dieses Salz ist in krystallinischer Form noch nicht erhalten worden, aber da die entsprechenden Salze von Zink, Magnesium, Mangan, Blei und anderen Metallen so erhalten worden sind, so ist es wahrscheinlich genug, dass es sich in der Lösung bilden könnte. Die oben erwähnte Methode, die Zersetzungskoeffizienten in zusammengesetzten Lösungen zu bestimmen, könnte auf eine derartige Lösung angewandt werden, wenn der Betrag der drei anwesenden Elektrolyte und die Aenderung des Leitungsvermögens einfacher Lösungen derselben mit der Konzentration bekannt wären. Da aber diese Nachrichten fehlen, so kann man sie nicht anwenden. 2. Die Schwefelsäure kann sich teils in H und HSO_4, teils aber auch in H_2 und SO_4 zersetzen, in welchem Falle wir eine noch kompliziertere Lösung haben würden, die man also unmöglich behandeln könnte. 3. Ganz unabhängig von der Art und Weise der Zersetzung der Schwefelsäure können die unzersetzten Molekule der Säure und des Salzes das saure Salz bilden, in welchem Falle man auch eine zusammengesetzte Lösung erhalten würde, die nicht behandelt werden könnte. Verfasser hat angenommen, dass sich die Säure in H_2 und SO_4 zersetzt, und dass sich kein saures Salz bildet, nicht etwa, weil er die andere Art der Zersetzung oder die Bildung des sauren Salzes für unwahrscheinlich hielt, sondern weil dies die einzige Annahme ist, für deren rechnerische Behandlung Daten vorhanden sind. Die Abweichung der Werte, die auf Grund dieser Annahme berechnet wurden, von den durch Beobachtung gewonnenen, kann uns möglicherweise Einsicht in die Zusammensetzung der Lösung gewähren.

Die Bestimmung der Werte der v v's erheischt die Kenntnis 1. der Werte der Transferenzzahlen für Reihen einfacher Lösungen der Elektrolyte und 2. der Konzentrationen der einfacben Lösungen, für die die Werte entsprechend den obigen Annahmen zu finden sind.

In dem Falle der Chloride von Natrium und Barium und der Salzsäure hat Hopfgartner Werte der Transferenzzahlen für eine Anzahl einfacher Lösungen von jedem gegeben. Auch waren die Werte aus Fitzpatricks und Kohlrauschs Tabelle für diese Elektrolyte brauchbar. Das aber Hopfgartners Werte gewonnen waren vermittelst Experiment mit denselben Lösungen, mit denen er seine elektrolytischen Versuche anstellte, und da sie gut miteinander übereinstimmen, besser wie die der erwähnten Tabellen, so hat Verfasser von diesen Werten allein Gebrauch gemacht. Für die Transferenzzahlen von Kaliumjodid und Kaliumchlorid, Kupfersulfat und Schwefelsäure waren die einzigen verfügbaren Angaben die aus Kohlrauschs und Fitzpatricks Tabellen.

Die benutzten Beobachtungen waren folgende (Mac Gregor):

Tabelle I.

Konzentration gr. — äqui. Liter	Transferenzzahlen						
	für den positiven Bestandteil von					für den negativen von	
	NaCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $CuSO_4$	$^1/_2$ H_2SO_4	KCl	KJ
0,05	—	—	—	—	—	0,509	—
0,1	0,383	0,421	0,833	0,36	0,79	0,507	—
0,2	0,378	0,408	0,836	{ 0,35 0,36	0,79	0,512	—
0,3	—	—	—	0,35	—	0,512	—
0,5	0,377	0,389	0,833	0,32	—	—	—
0,7	—	—	—	0,32	—	0,514	—
0,705	—	—	—	—	—	—	0,511
0,8	0,365	0,383	0,843	—	—	—	—
0,9	0,365	—	0,841	—	—	—	—
1,0	—	—	—	{ 0,30 0,31	0,83	—	—
1,5	—	—	—	{ 0,28 0,29	—	—	—
2,0	—	—	—	0,27	0,81	0,516	—
2,01	—	—	—	—	—	—	0,512

Die Transferenzzahlen für das eigentliche Ion einer Lösung von beliebig gegebener Konzentration wurden gefunden, indem man die zuverlässigen Werte als Abszissen, die Konzentration als Ordinaten eintrug und die zugehörige Kurve einzeichnete, aus der man dann die verlangte Transferenzzahl ablas. In dem Falle des Kaliumjodids benötigte dieses Verfahren eine umständliche Extrapolation. Da aber innerhalb der Konzentrationsweise, auf welche sich die verfügbaren Beobachtungen über dieses Salz beziehen, diese Kurve ähnlich ist der für Kaliumchlorid, so wurde die Extrapolation ausgeführt auf Grund der Annahme, dass diese Aehnlichkeit auch im weiteren Verlaufe erhalten bleiben würde. Diese Annahme wird zwar durch die allgemeine Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Elektrolyte gestützt, ist aber natürlich sehr zweifelhaft.

Die Konzentrationen der einfachen Lösungen, deren Transferenzzahlen benutzt werden sollten in den obigen Ausdrücken, wurden in jedem gegebenen Falle leicht bestimmt. Im Falle der Annahme a) waren die Konzentrationen N_1 und N_2 bez. In b) wurden α_1 und α_2 der Elektrolyte in der zusammengesetzten Lösung gefunden, N_1, N_2 waren bekannt, und so fand man die Anzahl äquivalenter Grammionen pro Volumeinheit, nämlich $\alpha_1 N_1$ und $\alpha_2 N_2$. Das sind die Werte der Konzentrationen, bezogen auf die Ionen der einfachen Lösungen, deren Transferenzzahlen gebraucht werden sollen. Die Konzentrationen dieser Lösungen wurden aus der für die Bestimmung der α's erforderlichen Kurven gewonnen.

Die Tabellen II und III enthalten die Daten für die Werte, die auf den oben erwähnten verschiedenen Wegen bestimmt wurden, wobei die Konzentrationen ausgedrückt wurden in Zahlen äquivalenter Grammmoleküle oder äquivalenter Grammionen, wie gerade der Fall liegt, pro Liter.

Da die Genauigkeit mancher Daten in obigen Tabellen von der der Zersetzungskoeffizienten der Elektrolyte in den verschiedenen zusammengesetzten Lösungen abhängt, so mag es angebracht erscheinen, bevor man weitergeht, zu entscheiden, welches Vertrauen man in die für die Koeffizienten erhaltenen Werte setzen darf. Man kann dies beweisen durch Anwendung des Gesetzes vom Zersetzungsgleichgewicht, dass nämlich die Häufigkeit, mit der sich Moleküle zersetzen, gleich sein muss der Häufigkeit, mit der sich freie Ionen wieder verbinden. Im Falle linärer Elektrolyte nimmt er, ausgedrückt in den oben angenommenen Bezeichnungen, folgende Gestalt an:

$$C_1 = \frac{\alpha_1 N_1 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_1) N_1}, \quad C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_2) N_2},$$

worin C_1 und C_2 Konstanten bedeuten. Man muss aber im Sinne behalten, dass, da ähnlich berechnete Werte fur die Gleichgewichtskonstanten für einfache Lösungen nur eine mehr oder weniger rohe Annäherung an die Konstante aufweisen, man für die zusammengesetzten Lösungen nicht mehr als nur angenäherte Konstanz erwarten kann.

Tabelle II.

Nummer der zusammengesetzten Lösung	Konzentration der zusammenges. Lösung bezogen auf		Zersetzungskoeffizienten in zusammenges. Lösungen von		Ionische Konzentration zusammenges. Lösungen bezogen auf freie Ionen von	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
1	0,1	0,9	0,6596	0,7892	0,0660	0,7103
2	0,2	0,8	0,6664	0,7909	0,1333	0,6327
3	0,5	0,5	0,6734	0,7986	0,3367	0,3993
4	0,8	0,2	0,6741	0,8036	0,5393	0,1607
5	0,9	0,1	0,6759	0,8061	0,6083	0,0806
	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl
1	0,2	0,8	0,5409	0,7975	0,1082	0,6380
2	0,5	0,5	0,5508	0,8092	0,2754	0,4046
3	0,6677	0,3333	0,5603	0,8115	0,3736	0,2705
	KJ	KCl	KJ	KCl	KJ	KCl
1	0,02595	0,02571	0,9071	0,9020	0,02354	0,02319
2	0,03442	0,04748	0,8644	0,8583	0,02985	0,04075
3	0,03074	0,06176	0,8700	0,8611	0,02674	0,05318
4	0,01992	0,03720	0,8928	0,8822	0,01779	0,03282
	$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$	$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$	$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$
1	0,04168	0,10446	0,5529	0,3318	0,02305	0,03466
2	0,02753	0,06618	0,5928	0,3776	0,01632	0,02499
3	0,05297	0,12607	0,5591	0,3156	0,02962	0,03978
4	0,09256	0,16702	0,6240	0,2808	0,05776	0,04690
5	0,13753	0,24899	0,6684	0,2445	0,09192	0,06086
6	0,19605	0,34673	0,6415	0,2225	0,12576	0,07714
7	0,06326	0,11087	0,5605	0,3114	0,03546	0,03453
8	0,07217	0,07135	0,5544	0,3276	0,04001	0,02337
9	0,15453	0,14727	0,6486	0,2525	0,10023	0,03719
10	0,18043	0,14830	0,6704	0,2349	0,12096	0,03493

Die Tabelle IV giebt die Werte der Gleichgewichtskonstanten, berechnet mit den Zersetzungskoeffizienten der Tabelle II, Kolumne (3) und (4), für die zwei Serien von Lösungen, die linäre Elektrolyte enthalten.

Die Lösungen, die Natriumchlorid und Salzsäure enthielten, hatten alle dieselbe Konzentration, ein Grammäquivalent pro Liter, und sind nach ihrer Konzentration bezogen auf das Natronsalz angeordnet, welche von 0,1 bis 0,9 Grammäquivalente pro Liter



Tabelle III.

Nummer der zusammengesetzten Lösungen	Konzentrative einfacher Lösungen mit ionischer Konzentration der Reihen (5) und (6) auf Tabelle II		Transferenzzahlen für den positiven Teil einfacher Lösungen mit den Konzentrationen der Kolumnen (1) und (2) von Tabelle II		Transferenzzahlen für den positiven Teil einfacher Lösungen mit den ionischen Konzentrationen der Kolumnen (5) und (6) auf Tabelle II	
	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
1	0,076	0,885	0,3817	0,8424	0,3825	0,8424
2	0,165	0,774	0,3796	0,8408	0,3804	0,8403
3	0,450	0,464	0,3727	0,8362	0,3740	0,8358
4	0,774	0,179	0,3662	0,8343	0,3666	0,8342
5	0,892	0,0850	0,3640	0,8340	0,3640	0,8340
	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl
1	0,152	0,781	0,4086	0,8408	0,4132	0,8405
2	0,433	0,473	0,3890	0,8362	0,3920	0,8360
3	0,611	0,305	0,3866	0,8350	0,3864	0,8350
	KI	KCl			KI	KCl
1	0,0222	0,0213	—	—	0,498	0,503
2	0,0326	0,0459	—	—	0,498	0,503
3	0,0289	0,0610	—	—	0,498	0,504
4	0,0164	0,0373	—	—	0,497	0,503
	$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$			$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$
1	0,0357	0,0885	—	—	0,785	0,365
2	0,0220	0,0610	—	—	0,780	0,370
3	0,0474	0,1064	—	—	0,784	0,365
4	0,1053	0,1316	—	—	0,788	0,360
5	0,1515	0,1852	—	—	0,790	0,355
6	0,1961	0,2564	—	—	0,790	0,346
7	0,0588	0,0893	—	—	0,785	0,362
8	0,0685	0,0562	—	—	0,786	0,365
9	0,1639	0,0980	—	—	0,790	0,362
10	0,1905	0,0909	—	—	0,792	0,363

geordnet ist. Wie man für so starke Lösungen erwarten konnte, ändern sich die für C_1 und C_2 erhaltenen Werte mit der Konzentration bezogen auf die beiden Elektrolyte, aber die Aenderung ist so gering, dass die Fehler, die ihren Bestimmungen zur Last fallen, die Aenderung unregelmässig gestalten. Die Differenzen zwischen dem Mittelwert der Konstanten und der einzelnen Werte schwanken zwischen 0,2 bis 3,3 % und betragen meist weniger als 2,5 %. Wenn man aber bedenkt, dass ein in Prozenten gegebener Fehler in α_1 α_2 einen weit grösseren prozentualen Fehler in C_1 und C_2 hervorruft, so würde dieses Ergebnis zum Schlusse führen, dass man getrost grosses Vertrauen auf die Werte für α setzen darf, die für die Reihe von Lösungen erhalten wurden.

Die Lösungen von Kaliumjodid und -chlorid sind nach der totalen Konzentration angeordnet, die auch die Anordnung der Konzentration bezogen auf das Chlorid darstellt. Die Ordnung der Konzentration bezogen auf das Jodid ist 4, 1, 3, 2. Nummer 1 ist fast gleich konzentriert mit Rücksicht auf beide; die andern sind weniger konzentriert bezogen auf das Jodid als auf das Chlorid. Die totale Konzentration schwankt

von 0,05 bis 0,09 Grammäquivalenten pro Liter. Die Tabelle veranschaulicht eine Aenderung der berechneten Werte der Konstanten mit der totalen Konzentration, und da die totalen Konzentrationen von 1 und 4 nahezu dieselben sind, so veranschaulicht sie auch vielleicht eine Aenderung mit der relativen Konzentration. Die Aenderung der Konstanten ist grösser, als im Falle der früheren Serie der Lösungen. Die Daten

Tabelle IV.

Nummer der Lösung	Gleichgewichtskonstanten			
	C_1	Differenz vom Mittelwert in %	C_2	Differenz vom Mittelwert in %
	Lösungen, enthaltend NaCl (1) und 4Cl (2)			
1	1,504	1,1	2,906	0,6
2	1,530	2,9	2,897	0,2
3	1,518	2,1	2,918	1,0
4	1,448	2,6	2,864	0,9
5	1,437	3,3	2,864	0,9
	Lösungen die KJ (1) und HCl (2) enthielten			
1	0,466	0,4	0,430	0,7
4	0,423	9,6	0,379	12,5
2	0,449	4,1	0,427	1,4
3	0,534	14,1	0,495	14,1

für das Leitungsvermögen zur Bestimmung der α im Falle des Jodids waren so gering, dass man etwas anderes nicht erwarten konnte. Da die Differenzen zwischen 0,4 und 14,1 % schwanken, so können auf die α, die für diese Lösungen bestimmt wurden, nicht dasselbe Vertrauen gesetzt werden, als im Falle des Kochsalzes und der Salzsäure; da sie aber 14,1 % nicht überschreiten, so kann man sie wenigstens für etwas zuverlässig halten.

Für Chlorbarium- und Salzsäurelösungen nimmt der Gleichgewichtssatz die Gestalt an:

$$C_1 = \frac{\alpha_1 N_1 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)^2}{(1-\alpha_1) N_1}, \quad C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1-\alpha_2) N_2},$$

wo 1 und 2 bes. das Bariumsalz und Salzsäure bezeichnen, und wobei angenommen wird, dass sich $BaCl_2$ in Ba und Cl_2 zersetzt. Es folgen die berechneten Werte:

Tabelle V.

Lösungen von $BaCl_2$ und HCl.

Nummer der Lösung	Gleichgewichtskonstanten	
	C_1	C_2
1	0,656	2,939
2	0,567	2,884
3	0,529	2,788

Diese Lösungen sind von gleicher totaler Konzentration (1 Grammäquivalent pro Liter) und sind geordnet nach ihrer Konzentration bezogen auf Bariumchlorid. Die berechneten Werte zeigen beträchtliche Abweichung mit der relativen Konzentration; C_1 ist nämlich für Nummer 1 ungefähr 28 % grösser als für Nummer 3. Das ist aber nicht auf mangelhafte Daten zurückzuführen, sondern auf das Verhalten von Chlorbarium in Lösung. Denn im Falle einfacher Lösungen variieren die Gleichgewichtskonstanten für $BaCl_2$ mit der Konzentration ungefähr dreimal so stark als für Chlornatriumlösungen, und daher vermutet man, dass die Moleküle von $BaCl_2$ nicht in der oben angenommenen Weise zersetzt werden, sondern dass sich einige in BaCl und Cl zersetzen können. Wenn das in messbarer Weise eintritt, so wird das Verhältnis des äquivalenten Leitungsvermögens in endlicher und unendlicher Lösung nur ein ungenaues Mass für den Zersetzungskoeffizienten fur eine einfache Lösung

darstellen, und die Werte für die Zersetzungskoeffizienten, die in obiger Weise bestimmt sind, werden auch nur ungenaue Annäherungen darstellen. Die Thatsache aber, dass Mc. Kay gefunden hat, dass das Leitungsvermögen von Lösungen, die $BaCl_2$ und N_1Cl aufgelöst enthalten, auf diese Weise berechenbar ist bis zur Konzentration 1 hinaus, scheint zu zeigen, dass die Zersetzung in BaCl und Cl nicht in irgend welchem grösseren Massstabe erfolgt. Nichtsdestoweniger müssen wir die Zersetzungskoeffizienten in diesem Falle nur als blosse Näherungswerte betrachten.

Für die Schwefelsäure und das Kupfersulfat werden die Ausdrücke für den Gleichgewichtssatz von der Art und Weise der Zersetzung der Säure abhängen, und davon, ob das saure Salz zugegen ist oder nicht.

Auf Grund der verlockenden obigen Annahme, dass sich die Säure in H_2 und SO_4 zersetzt, und dass das saure Salz nicht entsteht, nehmen sie folgende Formen an:

$$C_1 = \frac{(\alpha_1 N_1)^2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_1) N_2},$$

$$C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{2(1 - \alpha_2 N_2)},$$

worin 1 und 2 bezw. die Säure und das Salz andeuten.

Tabelle VI.
Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$

Nummer der Lösung	C_1	C_2
2	0,00098	0,0125
1	0,00165	0,0143
3	0,00261	0,0160
7	0,00317	0,0158
4	0,01003	0,0204
5	0,0283	0,0247
6	0,0457	0,0290
8	0,00316	0,0154
9	0,0254	0,0232
10	0,0384	0,0240

Die Lösungen sind in 2 Reihen angeordnet: die der ersteren sind weniger, die der anderen mehr konzentriert bezogen auf die Säure als auf das Salz. In jeder Reihe sind sie angeordnet mit Rücksicht auf die Konzentration bezogen auf denjenigen Bestandteil, der in geringer Menge vorhanden ist, eine Anordnung, die also näherungsweise die Anordnung nach totaler Konzentration bedeutet. In der ersten Abteilung schwankt die totale Konzentration von 0,09 bis 0,54 und in der zweiten von 0,14 bis 0,33. Die Konzentration bezogen auf die Schwefelsäure schwankt von ungefähr 0,03 bis 0,2 Grammäquivalente pro Liter, und bezogen auf Kupfersulfat von 0,07 ungefähr bis 0,35.

Die berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten zeigen grosse Abweichungen, sodass es wohl angebracht erscheint, zu untersuchen, ob diese etwa auf die Bestimmungsmethode für die Zersetzungskoeffizienten zurückzuführen ist. Mit diesem Vorbehalt ist die folgende Tabelle aufgestellt, die die Gleichgewichtskonstanten für einfache Lösungen der beiden Elektrolyte enthält. Die für die Schwefelsäure sind berechnet worden auf Grund derselben Annahme über die Art der Zersetzung wie oben, und folglich ausgedrückt durch die Formeln:

$$C = \frac{\alpha^3 N^2}{1-\alpha}, \quad C = \frac{\alpha^2 N}{2(1-\alpha)}$$

für Schwefelsäure und Kupfersulfat bezüglich.

Tabelle VIa.
Gleichgewichtskonstanten, einfache Lösungen.

H_2SO_4 H		CuSO₄ H	
Konzentration	Konstanten	Konzentration	Konstanten
0,03	0,000836	0,02	0,00592
0,5	0,00165	0,0667	0,00941
0,1	0,00386	0,1	0,01150
0,5	0,0665	0,5	0,02229

Es ist ersichtlich, dass die Werte der Gleichgewichtskonstanten für die zusammengesetzten Lösungen keine grösseren Abweichungen zeigen, als die für einfache Lösungen, dieselbe Konzentrationsweise hindurch. Die Abweichung der berechneten Werte im Falle der zusammengesetzten Lösung ist daher ziemlich offensichtlich zurückzuführen auf eine irrtümliche Annahme über die Art und Weise der Zersetzung der Schwefelsaure.

Streng genommen haben natürlich Zersetzungskoeffizienten, die auf Grund einer irrtümlichen Annahme über die Art und Weise der Zersetzung bestimmt worden sind, keine endgültige physikalische Bedeutung. Aber die Annahme mag nicht so irrtümlich sein, um sie vollständig fehlerhaft zu machen; denn man sollte bedenken, dass trotzdem

die berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstanten für Kupfersulfat sehr betrachtlich abweichen. Archibald hat nämlich gefunden, dass die nach obigem Verfahren bestimmten Zersetzungskoeffizienten genau genug sind, um das Leitungsvermögen von Losungen mit Zink- und Kupfersulfat zu berechnen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bis hinauf zu einer Konzentration von ungefähr 1 Grammäquivalent pro Liter. Ein entsprechender Beweis bei Lösungen, die Schwefelsäure enthalten, ist nicht angetreten worden. Es soll unten aber gezeigt werden — mit Hilfe der von Schrader über das Leitungsvermögen angestellten Beobachtungen — dass für die schwächeren der obigen zusammengesetzten Lösungen jedenfalls die berechneten und die beobachteten Werte für das Leitungsvermögen nicht so sehr von einander abweichen, um beweiskräftig dafür zu sein, dass man das Leitungsvermögen überhaupt nicht berechnen kann.

Demnach würde es scheinen, dass die Zersetzungskoeffizienten, obgleich sie vielleicht stark abweichen, genau genug sein mögen, um wenigstens roh das Silber-Niederschlag-Transferenzverhältnis und das Silber berechnen zu können, wenn keine andere Fehlerquelle dazu kommt. Da aber eine andere Fehlerquelle, nämlich die Bildung des sauren Sulfates, vermutet wird, so ist es möglich, dass ein Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Werten dazu beitragen kann, die Frage, ob es sich bildet, zu entscheiden. Trotz der fehlerhaften Natur der Zersetzungskoeffizienten hat daher Verfasser auch in diesem Falle die Bewegungen angestellt.

Lösungen von Kochsalz und Salzsäure.

Die Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses im Falle der Chlornatrium- und Salzsäurelösungen bildet den besten aller der Beweise, die Schraders und Hopfgartners Beobachtungen ermöglichen, von der Anwendbarkeit sowohl der Zersetzungstheorie und der beiden Annahmen über die Geschwindigkeiten der Ionen in zusammengesetzten Lösungen und zwar aus folgenden Gründen: (1) Der Ausdruck für das Transferenzverhältnis enthält die Zersetzungstheorie vollständig, der für den Silberniederschlag nur bei einem verhältnismässig unwichtigen Punkte. (2) Der Ausdruck für das Transferenzverhältnis enthält nur Quantitäten, die mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können; der Silberniederschlag enthält dafür den Betrag der verschiedenen Ionen, die durch den Strom umgesetzt wurden, die aber notwendigerweise mit einem grossen möglichen Fehler behaftet sein können. (3) Hopfgartner machte Beobachtungen über fünf Lösungen dieser Elektrolyse von derselben totalen Konzentration, und über nur drei Lösungen von $Ba\,Cl_2$ und $H\,Cl$, während Schrader Lösungen von derselben totalen Konzentration nicht trennte. So ermöglichen die Beobachtungen Hopfgartners über Lösungen von Kochsalz und Salzsäure eine Prüfung durch graphische Behandlung. (4) Die verfügbaren Daten sind für diese Elektrolyse befriedigender als für die anderen. (5) Mc Intosh hat nachgewiesen, dass man das Leitungsvermögen von Lösungen, die diese Elektrolyse enthalten und die dieselbe totale Konzentration wie die Hopfgartners haben, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit Hilfe der Dissoziationstheorie berechnen kann.

Verfasser giebt daher zuerst die Resultate der Versuche, das Transferenzverhältnis für diese Reihe von Lösungen zu geben. Sie sind in der folgenden Tabelle niedergelegt, worin das Transferenzverhältnis gleich ist dem Verhältnis der Zahl der Grammionen Natrium zur Zahl der Grammionen Wasser, die durch den Strom durch einen Zellenquerschnitt ausgetauscht worden sind.

Tabelle VII.
Lösungen von Na Cl und H Cl.

Nummer der zsg. Lösung	Transferenzverhältnis				
	beobachtet	berechnet nach Annahme (a)	Differenz	berechnet nach Annahme (b)	Differenz
1	0,01511	0,01228	— 0,00283	0,01230	— 0,00281
2	0,03142	0,02775	— 0,00367	0,02782	— 0,00360
3	0,1024	0,1097	+ 0,0073	0,1101	+ 0,0077
4	0,5336	0,4297	— 0,1039	0,4303	— 0,1033
5	0,9469	0,9610	+ 0,0141	0,9610	+ 0,0141

Die Differenzkolumnen der obigen Tafel zeigen, dass im Falle der beiden (a) Annahmen die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten völlig befriedigend ist. In beiden befriedigt die Zeichenverteilung der Differenzen, aber die negativen Differenzen sind etwas grösser als die positiven. Es ist offenbar im Falle der Annahme (1) die Uebereinstimmung etwas besser, als wenn man die Annahme (a) berücksichtigt, da die negativen Differenzen im ganzen kleiner sind und die positiven grösser. Das zeigt sich deutlich, wenn wir Kurven zeichnen, indem man die Werte für das Verhältnis des Betrags an Chlornatrium zum Betrage der Salzsäure in der Lösung als Ordinaten und die Werte des Transferenzverhaltnisses als Abszissen eintragt. (Die nötige Skala ist so gross, dass eine Wiedergabe hierorts nicht möglich ist.) Man findet, dass die berechneten Werte auf einer wenig gekrümmten Kurve liegen. Die nach der zweiten Annahme konstruierte Kurve ist praktisch eine gerade, während die andere nach oben konvex ist, aber diese Konvexität ist grossenteils, wenn nicht gänzlich, der vierten Beobachtung zur Last zu legen, die nicht gut mit den übrigen übereinstimmen und wahrscheinlich mit einem groben Fehler behaftet ist. Darnach schiene also Annahme (b) wahrscheinlicher zu sein, als Annahme (a).

Wenn nun die Konvexität der Kurve als herrührend vom vierten beobachteten Werte betrachtet werden muss, so findet man, dass sie ein wenig steiler verläuft als die Kurve, die nach Annahme (a) verzeichnet wurde. Das kann herrühren (1) von Fehlern in den beobachteten Werten, zu deren Nachweis die Beobachtungen noch zu gering sind, oder (2) von Fehlem in den Daten der Berechnung, deren Grösse wir nieht abschätzen können, oder (3) von einem Fehler bei der Annahme über die Geschwindigkeit der Ionen.

Die beobachteten Werte sind Mittelwerte von zwei bis vier Bestimmungen, die bei derselben Lösung angestellt wurden, und die Mittelwerte differierten von den am meisten abweichenden Einzelwerten um 15, 5,2 %, 21, 9,7 und im Falle der Lösungen 1, 2, 3, 4, 5 bez. Sie haben daher einen niedrigen Grad der Genauigkeit, und eine grosse Zahl von Beobachtungen würde es benötigen, um uns in den Stand zu setzen, die Kurve der beobachteten Werte mit einigem Grade der Zuverlässigkeit zu zeichnen.

Die Daten für die Berechnung sind natürlich nicht genau, da schon oben von den Zersetzungskoeffizienten bewiesen wurde, dass sie dem Satze vom Gleichgewicht nicht streng Genüge leisteten, und dass die Bestimmung der Transferenzzahlen sehr beträchtlichen Beobachtungsfehlern unterworfen ist. Aber, wie oben festgestellt, Mc Jntosh hat gefunden, dass ähnlich bestimmte Zersetzungskoeffizienten genau genug waren, um die Berechnung des Leitungsvermögens zusammengesetzter Lösungen der obigen Salze von ebenso grosser Konzentration zu ermöglichen, und Hopfgartners Bestimmungen der Transferenzzahlen stimmen auf jeden Fall gut mit einander überein.

Die Annahme über die Ionengeschwindigkeiten, die das beste Resultat giebt, nämlich die, dass sie in einer zusammengesetzten Lösung dieselben sind, wie in einfachen, die zur Volumeinheit dieselbe Zahl freier Ionen enthält, wie zusammengesetzte Lösungen freie Ionen der betr. Elektrolyse enthält, ist zweifellos nur eine erste Annäherung. Man kann leicht bereits eine Wirkung erkennen, durch die das Zusammenwirken verschiedener positiver Bestandteile bei der Leitung wahrscheinlich genug berührt werden kann, nämlich die Entstehung einer mechanischen Reibung, die durch das Lösungsmittel vermittelt wird, und zwar zwischen den schnellen sich bewegenden Ionen und den langsamer wandernden Ionen, wodurch die ersteren aufgehalten, die letzteren beschleunigt werden. Es wird unten gezeigt werden, dass, wenn wirklich eine solche Wirkung erzielt wurde, man dann erwarten darf, dass die beobachteten Werte des Transferenzverhältnisses grösser sind als die berechneten, und dass die Kurve der beobachteten Werte steiler verläuft, als die Kurve der berechneten.

Worauf man aber auch immer das Fehlen vollständiger Uebereinstimmung zwischen der Kurve der beobachteten und berechneten Werte zurückführen mag, so kann man doch bei jeder Annahme den Schluss ziehen, dass bei den untersuchten Lösungen das Transferenzverhältnis berechnet werden kann, wenigstens annähernd und wahrscheinlich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, mit Hilfe der Dissoziationstheorie und einer der beiden Annahmen (a) und (b).

(Schluss folgt.)

PREISAUSSCHREIBEN AUF AKKUMULATOREN.

Von *C. Reimer.*

Vor kurzem ist seitens des französischen Automobilklubs ein Preisausschreiben auf Akkumulatoren für Automobilen erlassen worden, dessen interessante Resultate nun vorliegen. Ehe wir auf dieselben eingehen, seien noch die mustergiltigen Bedingungen wiedergegeben.

Die zur Konkurrenz eingelieferten Elemente mussten eine nutzbare Kapazität von 120 Ampèrestunden besitzen, während ihr Gewicht und ihre Grösse möglichst gering sein sollte. Da nun jede Batterie 5 Elemente haben muss, so darf kein Element mehr als 22 kg wiegen.

Die Ladung der Elemente durfte höchstens 8 Stunden in Anspruch nehmen, wobei der Strom am Anfang 30 Ampères, am Schluss 15 Ampères stark war.

Die Entladung war bei einem konstanten Strom von 24 Ampères in 5 Stunden vollendet, bei wechselnder Stromstärke wurde sie ein für allemal durch einen selbstthätigen Rheostaten bestimmt, der alle halbe Stunden dieselben Veränderungen wiederholte. Bei dieser letzteren Entladung wurde als Maximum eine Stromstärke von 100 Ampères erreicht.

Batterien, deren Potential-Differenz auf 17 Volt pro Element bei der Entladung sinkt, gelten als dienstuntauglich. Wir beschreiben nun die für die Versuche notwendigen Einrichtungen.

Die Batterieen sind alle auf Spannung geschaltet, doch kann jedes Element leicht ausgeschaltet werden. — Jede Batterie hat einen Wattmeter, die alle mit ihren starken und dünnen Drähten hintereinander geschaltet sind, doch sind die letzteren so eingerichtet, dass ein Nebenschluss an die Klemmen der entsprechenden Batterie vorhanden ist.

Ferner ist vorhanden ein Voltmeter, zur Ablesuug der Potential-Differenz an den Klemmen, ein registrierendes Ampèremeter,

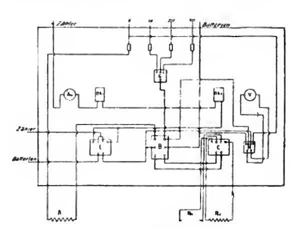


Fig. 11. Schema der Anordnung.

A (Fig. 11) ein Stromzeiger, zwei Coulombzähler K_1 und K_2 Fig. 11. mit den dicken Drähten der Wattmeter hintereinander geschaltet, und ein Stromwender, der gestattet, die sowohl bei der Ladung als auch der Entladung in Anspruch genommene Energiemenge zu bestimmen.

Das Schema, das Fig. 11 darstellt, zeigt die Anordnung der verschiedenen Umschalter auf der Tafel.

Mit Hilfe des Dreiwege-Umschalters *G* kann man leicht 1, 2 oder 3 Strombrücken einschalten. Durch den Umschalter *B* wird die Ladung oder Entladung der Batterieen

bewirkt; durch den Zweiwege-Umschalter *C* kann der Strom entweder bei konstanter Stromintensität in den metallischen Widerstand *Rc*, bei wechselnder in den selbstthätigen *Rv* geleitet werden, durch den Stromwender *E* kann die Stromrichtung in den Messinstrumenten gewendet werden. *R* ist der Ladungswiderstand, und schliesslich *V* ein Voltmeter, durch den man sich von der Stromrichtung überführen kann.

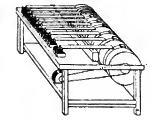


Fig. 12. Automatischer Entlader.

Der automatische Entlader besteht aus einem Zylinder, der aus einzelnen Holzscheiben zusammengesetzt ist, und die durch Blechplatten von einander getrennt sind. Die letzteren treten vor den Holzscheiben an einzelnen Teilen der Peripherie in verschiedenen Längen hervor. Das Ganze ruht auf einer einzigen Achse, die von einem kleinen Motor betrieben wird, so dass der Zylinder 30 Umdrehungen in 1 Minute macht.

Auf den hervorragenden Blechstückchen schleifen Federn, welche an ihrem entgegengesetzten Ende ein U-förmiges gebogenes Stück Eisen tragen (Fig. 12), dessen Arme in einen mit Quecksilber gefüllten Becher tauchen. Diese Brücke schliesst den Strom, der mit einem Widerstande, der 10 Ampère absorbiert, in Verbindung steht.

Die Widerstande bestehen aus je 2 Reihen hintereinander geschalteter Glühlampen. Ein Ausschalter gestattet, eine der Reihen auszuschalten, so dass man nach Belieben z. B. eine Entladung von 10 oder 20 Batterieen ausführen kann.

Es wurden 23 Batterieen zu dem Wettstreite angemeldet, doch nahmen nur 16 an den Versuchen teil, die alle Blei-Batterieen waren. Die Gewichte der Batterieen waren verhältnismässg höher als wie diejenigen, welche die Fabrikanten für Automobile herstellen. Dies kommt daher, dass das Wettbewerb-Ausschreiben auf die Dauerhaftigkeit grössten Wert legte, und diese auf Kosten des Gewichts erhöht wurde.

Bei der Prüfung der Zahlen, welche bei der Entladung mit variabler Stromstärke erhalten wurden, scheint sich zu ergeben, dass die Zellen parallel geschaltet werden müssen, sobald man grosse Stromintensitäten erzielen möchte; auch ist dies bereits von Automobil-Konstrukteuren angewendet worden. Es wird dadurch der eintretende Stillstand vermieden, welcher bei starker Stromabgabe bei hintereinander geschalteten Batterieen äusserst unangenehm ist. Die Versuche zeigten auch, dass gegen Ende der Entladung mit variabler Stromstärke ein bedeutender Niedergang der

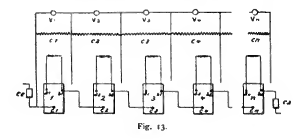


Fig. 13.

Spannung eintrat, trotzdem die Kapazität wohl noch 120 Ampèrestunden betrug.

Die Erschütterungen der Strasse wurden künstlich durch einen Apparat hervorgerufen. Dieser besteht im wesentlichen aus einem mit Blei gedeckten Wagen, dessen Rader auf beweglichen, mit Vorsprüngen versehenen Walzen ruhen, die wieder durch einen Elektromotor betrieben werden. Auf diesen Wagen wurden die Batterieen gestellt.

Die Versuche mit diesem Apparat lieferten keine sicheren Resultate, da er nicht ganz fehlerfrei arbeitete, was sehr zu bedauern ist. da es von grossem Interesse gewesen wäre zu wissen, welche Einflüsse die Erschütterungen auf die Batterie eines Motorwagens haben. Bei diesen Versuchen, bei denen noch 7 Batterieen wegen Untauglichkeit ausgeschieden wurden, zeigte sich, dass die Elemente bei Entladung mit wechselnder Stromstärke stark abgenutzt werden.

Die Messungen bei den Entladungen wurden mit sehr feinen Apparaten vorgenommen, die von Firmen leihweise überlassen wurden.

Bei der Entladung mit konstantem Strom musste die Stromstärke 24 Ampère betragen, was eine Stromlieferungsdauer von 5 Stunden, der normalen Dauer bei Wagenbatterieen, entspricht

Bei der Entladung mit variablem Strom wird die Stromstärke durch Ein- und Ausschalten von Glühlampen, die als Widerstände funktionieren, reguliert. Diese Regulierung war sehr mühsam, da die Spannung besonders gegen Ende der Entladung entsprechend dem gelieferten Strombetrage sehr verschieden ist, doch gelang es im allgemeinen, den Strom zu regeln.

Die Ergebnisse dieses Akkumulatoren-Wettbewerbes liegen nunmehr vor:

Die Proben fanden in Zeiträumen von sechs Tagen getrennt durch einen Ruhetag statt. Einen Tag in jeder Woche wurden die Batterieen mit 24 Ampère ohne Erschütterungen durch fünf Stunden entladen. Wenn die Spannung der Batterie während dieser Versuche unter 8,5 Volt sank, wurde sie ausgeschaltet. Bei einer viermaligen Ausschaltung wurde die Batterie vom weiteren Wettbewerbe vollständig ausgeschlossen.

Während fünf anderen Tagen wurden die Batterieen vermittels eines automatischen Apparates durch fünf Stunden Erschütterungen ausgesetzt, die denen möglichst ähnlich sind, welchen sie auf den verkehrenden Wagen unterliegen. Während dieser Zeit wurden die Batterieen mittels eines Kommutators durch zehn aufeinanderfolgende, je 20 Minuten währende Reihen von äusserst veränderlichen Entladungen unterworfen, und zwar gelangten Stromstärken von 20 bis 100 Ampère, jedoch nicht in arithmetischer Reihenfolge, zur Anwendung. Jede dieser Entladungsreihen, welche 20 Minuten währte, entspricht einer Inanspruchnahme von zwölf Ampèrestunden. Diese Entladungen wurden nach Ruhepausen von zehn Minuten zehnmal wiederholt.

Die Erprobungen dauerten grundsätzlich so lange, bis alle Batterieen dienstunfähig geworden. Indessen werden diese Erprobungen binnen sechs Monaten beendet sein.

Angemeldet wurden 23 Batterieen von 18 Bewerbern; zum Wettbewerbe wurden jedoch wegen Nichterfüllung verschiedener Bestimmungen nur 17 Batterieen zugelassen; da ferner ein Bewerber noch vor Eröffnung der Versuche zurücktrat, verblieben 16 Batterieen im Wettbewerbe

Verschiedene Ursachen, namentlich Verzögerungen in der Herstellung der erforderlichen Räumlichkeiten, ferner des Apparates für die veränderlichen Entladungen (trépidateur) u. s. w. gestatteten, die Eröffnung des Wettbewerbes erst am 3. Juni 1899 vorzunehmen, an welchem Tage die erste offizielle Ladung stattfand. Da für die Dauer des Wettbewerbes sechs Monate in Aussicht genommen waren, so erfolgte die letzte Entladung am 2. Dezember 1899. Wie aus der beigefügten Tabelle zu entnehmen ist, hat eine bedeutende Zahl der Batterieen den strengen Anforderungen des Wettbewerbes nicht genügt. Fast die Hälfte derselben ist bereits im zweiten Monate vom weiteren Wettbewerbe ausgeschlossen worden, darunter leider auch die von österreichischen Bewerbern eingesandten Batterieen. Angesichts dieses ungünstigen Erfolges hat die Kommission beschlossen, jene Batterieen in den engeren Wettbewerb einzubeziehen, welche mindestens 60 Entladungen vor ihrer vollständigen Ausschliessung vom Wettbewerbe erfahren hatten. Es sind dies die Batterieen:

1 F Metaux	71	10 O Blot Fulmen	132
2 L Pollak	76	11 N Fulmen	98
3 K Tudor	135	12 H Phenix	102
7 T Pescetto	128	22 S Pope	135

Die rechts stehenden Zahlen geben die Anzahl der Entladungen an. Von allen diesen Batterieen erscheint wieder die 22 S Pope die widerstandsfähigste zu sein, da dieselbe überhaupt nur dreimal, und zwar das erste Mal erst am 18. November aus dem Stromkreise ausgeschieden worden war. Auch ist deren mittlerer Wirkungsgrad mit 70% der höchst erreichte.

Nummer und Buchstabe		Name der Wettbewerber	Die Batterieen wurden aus dem Stromkreise ausgeschieden am				Wirkungsgrade der Batterieen in den einzelnen Monaten						Anzahl der Entladungen der Batterieen	Mittlerer Wirkungsgrad der Batterieen
							Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.		
1	F	Société anonyme pour le travail électrique des métaux, Paris	12./VIII.	19./VIII.	2./IX.	9./IX.	73,4	72,5	38,9	35,6	—	—	**71**	56
2	L	Compagnie générale électrique, Nancy, Plaques Pollak	19./VIII.	26./VIII.	2./IX.	9./IX.	60,6	65,1	55,7	52,0	—	—	**76**	59,5
3	K	Société Tudor, Paris, Bruxelles, London	12./VIII.	16./IX.	23./IX.	**18./XI.**	65,0	65,8	60,2	52,2	60,0	56,8	**135**	60,0
4	C	Société Belge, Tudor	8./VII.	15./VII.	22./VII.	29./VII.	56,0	30,2	—	—	—	—	32	—
7	T	Società italiana di elettricità gia à Cruto, Plaques Pescetto	14. X.	21./X.	11./XI.	**18. XI.**	56,3	59,7	61,5	59,1	54,5	50,9	**128**	57,0
8	Q	Lagarde, Paris	1./VII.	8./VII.	15./VII.	22. VII.	69,7	38,1	—	—	—	—	36	—
9	E	Wuste & Rupprecht, Baden bei Wien	17./VI.	24./VI.	1./VII.	8./VII.	36,6	22,2	—	—	—	—	16	—
10	O	Compagnie des accumulateurs électriques Blot Paris, Blot Fulmen	21. X.	28./X.	4./XI.	**11./XI.**	73,0	74,1	72,9	70,2	62,0	55,8	**132**	68,0
11	N	Société de l'accumulateur Fulmen, Clichy	15. VII.	16./IX.	23./IX.	30./IX.	75,0	68,3	65,9	56,7	—	—	**98**	66,0
12	H	Société d'études des accumulateurs Phénix, Levallois*)	7./X.	12./X.	—	—	61,9	69,9	68,9	67,5	51,5	—	**102**	66,0
13	I	Société d'études des accumulateurs Phénix, Levallois	8. VII.	15./VII.	29. VII.	5. VIII.	58,2	26,5	—	—	—	—	30	—
17	P	Société des soudières électriques Gavet-Clavaux (Isères)	15./VII.	22./VII.	29./VII.	5./VIII	57,5	42,8	—	—	—	—	53	—
18	J	Franz Heimel, Wien	17./VI.	15./VII.	22./VII.	29./VII.	44,1	47,6	—	—	—	—	41	—
19	M	W. Pope and Son, Slough (England), Plaques Sherrin, Pautiers frères, Angoulême	1./VII.	8./VII.	15./VII.	22./VII.	70,1	42,0	—	—	—	—	39	—
22	S	W. Pope and Son, Slough (England), Plaques Sherrin	**18. XI.**	**25. XI.**	**2./XII.**	—	62,5	71,0	71,5	72,7	71,5	70,8	**135**	70,0
23	B	Franz Heimel, Wien	17./VI.	1./VII.	8. VII.	15./VII.	35,5	9,8	—	—	—	—	12	—

*) Diese Batterie ist am 12. Oktober vom Erschütterungsapparat heruntergefallen.

ELEKTROLYTISCHE ZERSTÖRUNG VON WASSER- UND GASRÖHREN.

Wir brachten im Jahrgang V. S. 223 unserer Zeitschrift eine Abhandlung von J. A. Fleming über die elektrolytische Zerstörung von Wasser- und Gasröhren, welche die Befürchtung nahe legt, dass die gleiche Gefahr bei uns in Deutschland besteht. »Kraft und Licht« teilt hierzu mit, dass dem nicht so ist, da der Bau von elektrischen Strassenbahnen bei uns bei weitem sorgfältiger erfolgt, wie in Amerika, doch obgleich dadurch diese Gefahr bei uns auf ein Minimum reduziert ist, kann sie bei minderer Sorgfalt beim Bau der elektrischen Strassenbahnen den gleichen Umfang wie in Amerika annehmen. Von diesen Gesichtspunkten geleitet, hat der Verein der Gas- und Wasserfachmänner und der Elektrotechnische Verein Kommissionen zum Studium dieser Frage eingesetzt, die teilweise ihre Arbeiten beendet, jedoch noch nicht veröffentlicht haben. Einstweilen liegt nur der Bericht vor, den der Redakteur der »E. T. Z.« Herr Julius H. West bei Einsetzung der letzteren Kommission erstattete und der folgendermassen lautet:

Vor ein paar Jahren wurde in unserm Verein gelegentlich einer Diskussion die Frage erörtert, ob die elektrischen Bahnen, wie sie hier zu Lande ausgeführt werden, Veranlassung geben können zur Zerstörung von Gas- und Wasserrohren und anderen Metallkonstruktionen in der Erde. Es wurde bei jener Gelegenheit namentlich hingewiesen auf die Verhältnisse in Amerika und betont, dass eine Zerstörung hier nicht zu befürchten sei, weil im allgemeinen die Bahnen und namentlich die Rückleitungen sorgfältiger ausgeführt werden, als es in Amerika für lange Zeit der Fall war. Die Klagen von dort sind aber auch jetzt noch nicht verstummt. Fortwährend erfährt man aus Amerika von ganz erheblichen Beschädigungen der Wasser- und Gasrohre. In den Zeitschriften finden sich sehr oft Abbildungen von angefressenen Rohren; die Löcher erscheinen so gross, dass man die ganze Hand hineinstecken kann. Diese Verhältnisse haben natürlich die Gas- und Wasserfachmanner hier zu Lande sehr beunruhigt, auf deren Versammlung wiederholt die Befürchtung ausgesprochen worden ist, dass ihr Besitztum in der Erde im Laufe von wenigen Jahren in den Städten, wo elektrische Bahnen gebaut sind, vollständig zerstört werden könne. Obwohl der Ansicht, dass eine Gefahr hier zu Lande nicht besteht, nahm ich doch in diesem Frühjahr Veranlassung, im technischen Ausschuss unseres Vereins anzuregen, dass eine Kommission niedergesetzt werde zur Prüfung der Frage, ob bei der Ausführung der Bahnen, wie sie bei uns üblich ist, eine Gefahr für Gas- und Wasserrohre bestehe, und, falls diese Frage bejaht werden müsste, zu prüfen, welche Mittel zu ergreifen seien, um die Gefahr abzuwenden. Der technische Ausschuss stimmte meinem Vorschlage bei. Es wurde eine Kommission niedergesetzt; die Berliner Herren dieser Kommission arbeiteten zunächst einen Fragebogen aus, der an die Besitzer von elektrischen Strassenbahnen in deutschen Städten verschickt werden soll, um in erster Linie zu erfahren, ob irgendwo Störungen vorgekommen sind. Ein anderer Fragebogen, der sich auf wenige Fragen beschränkt, soll an die Besitzer der Gas- und Wasserwerke verschickt werden. Es handelt sich dabei zunächst darum, zu ermitteln, ob Beschädigungen, d. h. wirkliche elektrolytische Zersetzungen von Rohren, vorgekommen sind, und, wenn das bejaht wird, festzustellen, ob die Zerstörungen thatsächlich auf die elektrischen Bahnen zurückzuführen sind. Denn es ist ja sehr leicht möglich, dass die elektrolytischen Zersetzungen durch andere elektrische Ströme bewirkt sind, z. B. dadurch, dass in der Erde galvanische Elemente sich bilden durch Berührung verschiedener Metalle. Sollte aber nachgewiesen werden, dass die Störungen auf Bahnrückströmen beruhen, dann würde zu prüfen sein, welche Mittel ergriffen werden könnten, um die Erdrückströme derart herabzumindern, dass eine Gefahrdung nicht mehr besteht. Es wird sich zunächst darum handeln, ein Mass festzusetzen in erster Linie für den zulasigen Spannungsabfall in den Schienen und weiter für die zulässige maximale Stromdichte in der Erde. Im letzten Herbst und in diesem Frühjahr sind in England namentlich von Fleming eingehende Untersuchungen angestellt worden über die Frage, wie gross die zulässige Spannung sein darf, ohne dass eine Zerstörung von Gas- und Wasserrohren, die tiefer in der Erde liegen, eintreten kann. Die Resultate sind im »Electrician« und auch

in der »E. T. Z.« kurz mitgeteilt worden, sind aber etwas unsicher insofern, als sie nicht übereinstimmen mit dem, was andere Experimentatoren gefunden baben. Fleming bezeichet einne Spannung von maximal 4,5 Volt gegen Erde als zulässig. Die Zahl ist aber von verschiedenen anderen Seiten sebr stark angezweifelt worden, indem behauptet wurde, dass eine Zersetzung der Gasrohre schon eintreten könnte, wenn die Schiene eine Spannung von über 2 Volt aufweise. Andererseits gestatten die englischen Vorschriften bis zu 7 Volt Spannung in den Schienen. Diese Frage werden wir zu klären haben, indem wir eine kleinere Kommission einsetzen, die direkt Versuche und wenn möglich Messungen in Verbinduug mit einer bestehenden Anlage anstellt. Es wird nicht leicht sein, der Sache ordentlich auf den Grund zu kommen, weil die verschiedenen Interessenten, die in Frage kommen, wohl sehr ungern die nötigen Angaben machen werden, z. B. die elektrischen Bahnen, weil sie eventuell befürchten können, dadurcb sich Verpflichtungen aufzuladen. Immerhin ist die Sache von solcher Bedeutung, dass wir geglaubt haben, ruhig anfangen zu müssen, indem wir uns der Hoffnung hingaben, dass der Elektrotechnische Verein, wenn er mit seiner Autorität hinter den Bestrebungen der Kommission stände, dazu beitragen würde, dass die Frage vollständig geklart wird. Es ist das ja für die Elektrotechnik von ganz erheblicher Bedeutung; denn wenn die elektrischen Bahnen im Laufe von kurzer Zeit belastet werden mit der Ersetzung von zerstörten Metallkonstruktionen in der Erde, so würde das natürlich auch auf die ganze Elektrotechnik zurückwirken. Wir haben uns, um leichter zum Ziele zu kommen, mit dem Verein Deutscher Strassen- und Kleinbahnverwaltungen in Hamburg in Verbindung gesetzt und haben den Verein gebeten, bei seinen Mitgliedern dahin zu wirken, dass unsere Fragen recht ausführlich beantwortet werden. Im Namen der Kommission möchte ich die Herren Mitglieder unseres Vereins, die imstande sind, zur Klärung der Frage beizutragen, namentlich durch Beantwortung der Fragebogen, bitten, dahin zu wirken, dass die Antworten möglichst zahlreich und ausführlich eingehen.

Das ist im wesentlichen das, was ich in diesem Augenblick über die Arbeiten der Kommission sagen kann. Die Fragebogen sind schon verschickt und wir hoffen jetzt, dass uns Material genug eingeht, um ein erfolgreiches Arbeiten der Kommission zu ermöglichen.

DIE STARKSTROMANLAGE IM ELEKTROCHEMISCHEN LABORATORIUM DES ZÜRICHER POLYTECHNIKUMS.

Für die Vornahme elektrochemischer Versuche besass das eidgenössische Polytechnikum in Zürich bis vor kurzem nur einige bescheidene Einrichtungen im Chemiegebäude: eine kleine Gleichstromdynamo und zwei kleine Akkumulatorenbatterien mit den dazu gehörigen Apparaten. Die Einrichtungen genügten den Anordnungen, welche die beutige Entwickelung der Elektrochemie zu stellen berechtigt ist, seit längerer Zeit nicht mehr, und es hat daher der schweizerische Schulrat in Würdigung der Bedeutung, welcbe der Verwendung des elektrischen Starkstromes für chemische Zwecke zukommt und in der Zukunft noch zukommen wird, im vorigen Jahre die nötigen Mittel für die Herstellung einer grösseren Anlage bewilligt, welche im Laufe des letzten Sommersemesters ausgeführt worden ist.

Bezüglich der Anordnung der Anlage war die Aufgabe gestellt, eine Einrichtung zu schaffen, welche gestattet, möglichst grosse Ströme von verschiedenen niederen Spannungen in Form von Wechselstrom oder Gleichstrom oder auch von beiden Stromarten zugleich zu erzeugen. Da für eine eigene grössere Anlage mit Dampfmaschine oder Gasmotor kein geeigneter Raum vorhanden war und andererseits der unregelmässige Gebrauch der Anlage in Bezug auf Personal und Unterhalt mancherlei Unbequemlichkeit mit sich gebracht hätte, so entschloss man sich zum Bezuge der elektrischen Energie aus dem städtischen Elek-

trizitätswerke, welches Einphasen-Wechselstrom von 2000 Volt Spannung bei 50 Perioden in der Sekunde erzeugt. Dieser Strom wird einem Transformator von 30 KW Leistungsfähigkeit zugeführt, dessen sekundäre Wickelung vier Abteilungen enthält, die entweder alle vier oder zu dreien hintereinander oder zu zweien in Serie oder endlich alle vier parallel geschaltet werden können. Durch diese Schaltungsarten erhält man Wechselströme von 50 Volt und 600 Ampère, von 37,5 Volt und 800 Ampère, von 25 Volt und 1200 Ampère und endlich von 12,5 Volt und 2400 Ampère. Der Transformator ist ferner so konstruiert, dass er dauernd eine Ueberlastung von 10% und eine kurze Ueberlastung bis 50% ertragen kann. Der Nutzeffekt bei voller Belastung beträgt 96%.

Die Umwandlung des Wechselstroms in Gleichstrom erfolgt mittels eines rotierenden Umformers von gleichfalls 30 KW Leistung. Derselbe zeigt die Anordnung einer Gleichstrommaschine mit Nutenanker; der Kollektor der Gleichstromseite besteht aus Lamellen von hartgezogenem Kupfer, die unter Kohlenbürsten laufen. Der Umformer ist sechspolig und macht 1000 Umdrehungen in der Minute. Auf die Gleichstromseite giebt er dauernd bis zu 4000 Ampère bei 75 Volt ab, wobei sein Nutzeffekt 87% beträgt. Für ganz kurze Zeit kann er, ohne aus dem Tritt zu fallen, bis auf die doppelte Stromstärke beansprucht werden. Der Umformer kann nicht von selbst angehen, und es ist daher, mit der Achse um 90° verstellt, ein kleiner asyncbroner Einphasenmotor aufgestellt, der an Stelle der Riemenscheibe eine Friktionsscheibe mit Lederbesatz trägt. Er steht auf einem beweglichen Rost, mittels dessen einerseits seine Scheibe mehr oder weniger stark gegen die grosse Friktionsscheibe des Umformers angepresst und andererseits das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen dem Motor und dem Umformer nach und nach so geändert werden kann, dass der letztere auf die vorgeschriebene Umdrehungszahl von 1000 in der Minute kommt. Das Eintreten des Synchronismus zwischen dem Umformer- und dem Transformatorenstrom wird in bekannter Weise mittels zweier Phasenlampen festgestellt. Sobald der Umformer synchron läuft, wird der asynchrone Motor abgestellt.

Besondere Erwähnung verdient noch die Einrichtung im grossen Laboratorium, wo die Abnahmestellen für Gleichstrom und Wechselstrom unmittelbar nebeneinander eingerichtet sind. Es hat sich nämlich für gewisse Gleichstromversuche als zweckmässig erwiesen, den betreffenden Ofen zuerst mittels Wechselstrom anzuwärmen und dann den Versuch mit Gleichstrom durchzuführen. Es ist dies nun in einfacher Weise möglich durch Verwendung eines unter der Gleichstromschalttafel befindlichen doppelpoligen Handumschalters. Es ist ferner beabsichtigt, die vorhandene Akkumulatorenbatterie von 12 Elementen durch eine grössere zu ersetzen, wodurch es möglich sein wird, den Umformer von der geladenen Batterie aus als Gleichstrommotor anlaufen zu lassen.

Die Anlage ist von den Herren Prof. W. Wyssling und Prof. Dr. Lorenz projektiert und unter der Leitung derselben von der Elektrizitäts-Gesellschaft Alioth in Münchenstein-Basel ausgeführt worden.

REFERATE.

Elektrischer Widerstand von Graphit- und Thongemengen. (Dr. J. A. Fleming. Elektrot. Anz. nach Electrician 70. 2059.)

Zur weiteren Erforschung der Beobachtung, dass eine Mischung von Reissblei und Thon oder von Graphit und feuerfestem Thon resp. Kaolin bei guter Mischung und entsprechendem Brennen ein Material von hohem Widerstand und grosser Haltbarkeit liefert, wandte sich der Verfasser an Fabrikanten von Schmelztiegeln, an James C. Waterhouse, Wakefield. Derselbe fertigte Stäbe mit einem Durchmesser von 12,7 mm und einer Länge von 152 mm oder 203 mm, welche aus Graphit oder Reissblei mit einem verschiedenen Prozentsatz feuerfesten Thones vermischt angefertigt und darauf gebrannt wurden. Der Widerstand der verschiedenen Mischungen wurde dann durch Messen der Dimensionen des Stabes und durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes festgestellt. Die Enden der Stäbe liess man entweder auf galvanischem Wege mit einer Kappe überziehen und hierauf verzinnen, oder mit Messingklammern resp. Drahtspiralhaltern versehen. Durch Veränderung des Prozentgehalts der einzelnen Bestandteile konnte jeder beliebige Widerstand innerhalb sehr weiter Grenzen erzielt

werden. Das Emissions- und Streuungsvermögen dieser Stäbe bestimmte man in der Weise, dass man den Strom feststellte, welcher die Stäbe beim Hindurchfliessen durch dieselben auf eine verschiedene Temperatur erwärmte. Ausserdem hatte Fleming noch andere, von den Handelschemikern J. J. Greffin & Sons hergestellte Stäbe geprobt und mit den mit den vorigen Stäben erzielten Resultaten verglichen. Einige Resultate sind in den Tabellen wiedergegeben.

Im Nachstehenden sind noch einige von Fleming gesammelte Daten über den Widerstand und das Stromleitungsvermögen von Bogenlampen-Kohlenstiften hinzugefügt.

Ein Kohlenstift mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 20 cm besass einen Widerstand von 1 Ohm und war zu heiss, um beim Durchfliessen eines Stromes von 10 Ampère mit der blossen Hand berührt werden zu können. Derselbe ertrug 5 Ampère leicht, der spezifische Widerstand belief sich auf $5{,}6 \times 10^6$ C. G. S.-Einheiten, seine Oberfläche auf 95 cm^2 oder rund 100 cm^2. Bei einer Stromstärke von Ampère war die von demselben aufgezehrte Energie 25 Watt oder 0,25 Watt auf 1 cm^2; bei einer Stromstärke von 10 Ampère belief sich dieser Energieverbrauch auf 100 Watt = 1 Watt auf 1 cm^2.

Eine Dochtkohle mit einer Länge von 14 cm und einem Durchmesser von 1,42 cm hat einen Widerstand von 0,126 Ohm; der Widerstand ist daher 14×10^6 C. G. S.-Einheiten, daher kann der spezifische Widerstand von Bogenlichtkohlen von 4×10^6 bis 14×10 C. G. S.-Einheiten oder von 4000 Mikrohm pro 1 cm^3 bis 14000 Mikrohm schwanken. Ein Bogenlampenstift guter Qualität, 1,2 cm stark und 20 cm lang, mit einem spezifischen Widerstand von 4×10^6 C. G. S.-Einheiten zeigte einen Widerstand von 0,071 Ohm. Es ist daher möglich, einen Kohlenstift aus einem Gemisch von Graphit und Thon herzustellen, dessen spezifischer Widerstand 10000 bis 30000 mal so gross als derjenige einer gewöhnlichen Bogenlampenkohle ist.

Spezifischer elektrischer Widerstand von aus Thon und Graphit hergestellten Stäben von James C. Waterhouse, Wakefield.

A. 50 pCt. Kohlenstoff (Graphit), 6 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten*) = p pro cm^3
1,30	1,47	139×10^6
1,27	1,24	112×10^6
1,30	1,42	135×10^6
1,29	1,37	128×10^6
1,28	1,37	126×10^6
1,28	1,18	108×10^6
	Im Mittel .	125×10^6

*) Centimeter-Gramm-Sekunden-System.

Bei 50 pCt. Graphit ist $p = 125 \times 10^6$ C. G. S.; dies entspricht einem spez. Widerstand, welcher 28 mal so gross als derjenige einer guten Bogenlampenkohle ist.

B. 45 pCt. Kohlenstoff (Graphit), 6 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,21	1,7	146×10^6
1,20	1,79	145×10^6
1,20	1,642	133×10^6
1,20	1,655	134×10^6
1,20	1,768	143×10^6
1,23	1,89	160×10^6
	Im Mittel .	143×10^6

Bei 45 pCt. Kohlenstoff ist $p = 143 \times 10^6$ C. G. S.

C. 40 pCt. Kohlenstoff (Graphit), 7 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,21	1,5	123×10^6
1,24	1,352	117×10^6
1,22	1,465	122×10^6
1,21	1,525	125×10^6
1,22	1,458	122×10^6
1,25	1,548	135×10^6
1,22	1,564	131×10^6
	Im Mittel .	125×10^6

Bei 40 pCt. Kohlenstoff ist $p = 125 \times 10^6$ C. G. S.

D. 30 pCt. Kohlenstoff, 6 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,2	3,561	288×10^6
1,2	3,645	294×10^6
1,2	3,660	296×10^6
1,21	3,668	301×10^6
1,26	4,029	323×10^6
1,2	4,395	355×10^6
	Im Mittel .	309×10^6

Bei 30 pCt. Kohlenstoff ist $p = 309 \times 10$ C. G. S.

E. 10 pCt. Graphit, 7 Stäbe, 20 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,2	494	27 664 × 10^8
1,2	403	22 568 × 11^8
1,2	853	47 768 × 10^8
1,2	570	31 920 × 10^8
1,2	573	32 088 × 10^6
1,2	700	39 200 × 10^8
1,2	477	26 712 × 10^6

F. 15 pCt. Graphit, 7 Stäbe, 20 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,2	850	47 600 × 10^8
1,2	770	43 120 × 10^6
1,2	2630	147 280 × 10^6
1,2	603	33 768 × 10^6
1,2	1710	95 760 × 10^8
1,2	1950	109 200 × 10^6
1,2	1900	106 400 × 10^6

Zu bemerken ist, dass der Widerstand der Stäbe mit 10 und 15 pCt. Graphit sehr verschieden ist. Dies ist der unvollkommenen Mischung der Bestandteile bei Verwendung eines geringen Prozentsatzes von Graphit zuzuschreiben.

G. Spezifischer elektrischer Widerstand von Griffins

aus einem Gemisch von Graphit und Thon hergestellten Stäben. Länge 14 cm.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3	Prozentgehalt an Kohlenstoff.
1,36	0,755	78 × 10^6	50
1,36	0,683	75 × 10^8	50
1,33	0,590	58 × 10^6	53,5
1,33	0,603	59 × 10^8	53,5
1,33	0,603	59 × 10^6	54,8
1,33	0,631	62 × 10^8	54,8
1,35	0,483	49 × 10^6	55
1,33	0,4809	47 × 10^8	55

Man ersieht aus Vorstehendem, dass der Widerstand der Griffinschen Stäbe aus einem 50 prozentigen Gemisch von Graphit und Thon mit demjenigen der entsprechenden Waterhouseschen Stäbe von demselben Prozentsatz nicht übereinstimmt. Nachstehende Tabelle, welche im Jahre 1893 zusammengestellt ist, enthält eine summarische Uebersicht dieser Resultate nebst anderen Mischungen von Reissblei und Thon.

Experimente mit Graphit- und Thon-Widerständen.

Klasse	Graphit pCt.	Ampère	Klemmenspannung Volt	Durch Streuung verbrauchte Watt	Anzahl Watt auf 1 cm^2 Oberfläche	Oberfläche cm^2	Widerstand (heiss) Ohm	Widerstand (kalt) Ohm	Erhöhung der Temperatur Grad	Temperaturkoeffizient
A	51	2,3	28	64,4	0,139	468,0	12,17	12,79	50	0,08
B	44	1,84	33	60,72	0,14	437,8	17,93	18,95	50	0,09
C	40	2,14	20	42,8	0,159	269,3	9,35	10,17	57,2	0,14
D	31	1,4	52	72,8	0,166	437,8	37,14	39,85	59,7	0,12
E	50	3,5	21	73,5	0,117	627,5	6,0	6,45	52,7	0,11

Neue Verfahren in der Zuckerindustrie. (L'Industrie Electro-Chimique. III. S. 51.)

Bekanntlich muss man bei der Zuckerfabrikation dafür Sorge tragen, dass Säuren und frei werdender Sauerstoff auf den Zucker nicht einwirken. Was nun die schwefligsauer gemachten und der Elektrolyse unterworfenen Zuckerlösungen anlangt, so bildet der frei werdende Wasserstoff die Hydroverbindung der schwefligen Säure, die ein energisches Reduktionsmittel für organische Substanzen darstellt. Sind dagegen Basen zugegen vor der Schwefelung, so können zwei Fälle eintreten: Die schweflige Säure ist in solcher Menge in der Flüssigkeit enthalten, dass sie mit den Basen Monosulfite bilden kann, dann wird der elektrische Strom die Sulfite schon in Sulfate verwandeln. Ist aber die schweflige Säure in genügendem Verhältnisse vorhanden, um wenigstens das Bisulfit der Basen bilden zu können, so zersetzt der Strom die Bisulfite in abasische Hydrosulfite, ebenso energisch wirken, wie die Säure selbst.

Demnach muss man zunächst die schweflige Säure in Ueberschuss anwenden, und zwar muss man wenigstens zwei Aequivalente Säure auf ein Aequivalent freie Base haben. Die Hydrosulfite verwandeln sich in Sulfite und zerstören die organischen Substanzen. Gegen das Ende

der Operation werden aber alle Sulfite in Sulfate verwandelt, und die Flüssigkeit ist so, wie sie sein muss.

Um nun den Prozess in obiger Weise in die Wege zu leiten, ist folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man benutzt einen Apparat, der Aehnlichkeit mit einem Osmogen hat. In den Kammern, welche durch Pergamentpapier oder andere Scheidewände gebildet werden, bringt man abwechselnd positive und negative Elektroden an. In den Kathodenkammern lässt man die geschwefelte Flüssigkeit von oben nach unten laufen, und zwar aus einem Ausguss in eine Rinne. In den Anodenkammern zirkuliert ebenso basisches Wasser, um, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Leitungsvermogen zu heben und die chemische Wirkung zu beschleunigen.

Dank dieser Anordnung wird die Säure der negativen Kammern in den positiven Kammern zersetzt, und die Zuckerflüssigkeit befindet sich nur in Gegenwart von Basen, die durch Dialyse in Freiheit gesetzt wurden, oder in Gegenwart von schwefliger Säure, die die organischen Substanzen zersetzt. Der Sauerstoff verbleibt mit den Säuren an der Anode. Man braucht daher keine Zersetzung des Zuckers zu befürchten.

Als Elektroden kann man für die Anode irgend einen Leiter wählen, Kohle oder Metall. Als Kathode kann man aber nur Kohle verwenden, die auf die Hydrosulfite reagiert. Die gewöhnlichen Metalle, Zink, Kupfer, Eisen, Blei, werden gleichmässig angegriffen und bilden mit der Zuckerlösung Verbindungen, die man unter allen Umständen vermeiden muss. Zinn kann verwandt werden, denn die einzigen möglicherweise entstehenden Verbindungen sind die Alkalistannate, die sich in unlösliche Zinnsäure zersetzen. Auch kann unlöslicher Schwefel entstehen.

Die verwandte Base zeigt Baryt, und zwar nimmt man lieber deshalb Baryt als Strontium oder Kalk, weil Baryt sich mit den organischen Substanzen und mit der schwefligen Säure der Sulfite zu unlöslichen Verbindungen verbindet, die sich absetzen.

Gerben von Häuten auf elektrischem Wege.
(Die Elektrizität 1900. V.)

Bei den bisher bekannt gewordenen elektrischen Gerbverfahren bediente man sich entweder des Gleichstromes oder des Wechselstromes bei parallel oder senkrecht oder willkürlich zur Hautebene stehender Stromrichtung. Daher liess man den Strom entweder konstant oder intermittierend wirken.

Dabei ergab sich bei der Anwendung von Gleichstrom eine sehr nachteilige Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure, welche die günstigen Wirkungen, welche der elektrische Strom ausübt, wieder aufhebt. Bei der Anwendung von Wechselströmen, wo dieser Uebelstand der Zersetzung der Gerbsäure fortfiel, konnte man nicht gut ohne Benutzung sehr starker Brühen auskommen, was die Oekonomie des Verfahrens beeinträchtigte.

Ein dem Herrn Dr. Zerener in Berlin patentiertes Verfahren zum Gerben von Häuten auf elektrischem Wege, welches auf der Anwendung von Gleichstrom beruht, sucht die Mängel der bisher bekannt gewordenen elektrischen Gerbverfahren auf folgende Weise zu beseitigen:

Der Gleichstrom wird nicht, wie bisher üblich war, dauernd in derselben Richtung durch die Gerbbottiche geschickt, sondern die Richtung des Gleichstromes wird periodisch umgekehrt, wobei aber der Strom in bekannter Weise stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet bleibt. Durch die periodische Umkehrung des Gleichstromes wird nicht nur der Mangel der bekannten Gleichstromverfahren, nämlich die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure vermieden, sondern es wird auch eine wesentliche Beschleunigung des Gerbprozesses erzielt.

Der Unterschied von Wechselstrom und Gleichstrom ist bekannt. Unter Wechselstrom versteht man einen solchen, der stetigen Schwankungen zwischen einem Minimum und einem Maximum unterworfen ist, während man Gleichstrom als gerade gerichteten Wechselstrom definiert. Um aber den Wechselstrom von dem Gleichstrom mit wechselnder Stromrichtung für den Zweck der bestimmten Umgrenzung der vorliegenden Erfindung technisch schärfer zu unterscheiden, mag noch Folgendes hervorgehoben werden.

Obwohl man in neuester Zeit bei Wechselströmen mit der Zahl der Stromwechsel hier und da erheblich herabgegangen ist, so ist doch nicht bekannt geworden, dass Wechselströme mit weniger als 600 Wechseln in der Minute gewerbliche Verwertung gefunden haben. Man kann daher den Begriff des Wechselstromes, wie derselbe der Technik geläufig ist, so festlegen, dass damit ein Strom bezeichnet wird, welcher wenigstens 600mal in der Minute eine Veränderung erfährt, während im vorliegenden Falle dem unveränderlichen Gleichstrom nur periodisch wechselnd die entgegengesetzte Richtung gegeben wird, und zwar nicht öfter als 4mal in der Minute.

Die angestellten Versuche haben sogar ergeben, dass ein mehr als einmaliger Wechsel der Stromrichtung in der Minute kaum noch zulässig erscheint. Da es jedoch nicht ausgeschlossen ist, dass bei bestimmten Sorten von Häuten und event. bei Wahl bestimmter Stromstärken, Brühen usw. eine Vermehrung der Zahl der Wechsel möglich ist, so mag für die Zwecke der Erfindung Zereners der Begriff des Gleichstromes mit wechselnder Stromrichtung dahin festgelegt werden, dass darunter ein Strom verstanden werden soll, dessen Stromrichtung 4mal in der Minute wechselt, so dass alle elektrischen Gerbverfahren, welche mit Strömen arbeiten, bei denen ein mehr als 4maliger Wechsel der Stromrichtung in der Minute stattfindet, mit dem Zerener'schen Patente nicht kollidieren. Auch unterscheidet es sich noch dadurch vor anderen

Verfahren, dass die Stromrichtung entsprechend dem wachsenden Widerstand periodisch umgekehrt wird, wobei der Strom jedoch stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet bleibt.

Akkumulator von Ribbe. (El. Rdsch. 1900. 71.)

Zuerst wurde dieser Akkumulator so hergestellt, dass jede Seite einer Bleiplatte mit einer Celluloidplatte bedeckt wurde. In letzteren Platten waren Oeffnungen oder Ausschnitte angebracht, deren aufgebogene Ränder die Widerlager für die mit entsprechender Krümmung angeordnete Füllmasse bildeten. Später wurden zwischen die Bleiplatten und die Celluloidplatten einzelne Leisten gelegt. Die Leisten waren einerseits mit den Celluloidplatten und andererseits durch die Bleiplatten hindurch mit einander verklebt. So entstand ein für die wirksame Masse erforderlicher Hohlraum. Die Fenster der Celluloidplatten wurden zu schmalen Schlitzen ausgebildet, welche einen freien Säurezutritt gestatten und die Masse nicht mehr so leicht herausfallen lassen sollten. In neuerer Zeit werden nun die Celluloidplatten wieder unmittelbar auf die Bleiplatten gelegt und der zur Aufnahme der wirksamen Masse bestimmte Raum dadurch erzielt, dass die Bleiplatte nicht mehr wie früher nur mit einigen Durchbrechungen ausgestattet, sondern als Gitterplatte ausgebildet ist. Die Gitterplatte ist in einzelne Felder geteilt und besitzt sehr viele dünne, senkrechte Stäbe, während nur wenige, aber starke in horizontaler Richtung vorgesehen sind. Die senkrechten Stäbe haben als Querschnitt ein Viereck, dessen Diagonale gleich der Dicke der Platte ist. Die Füllmasse wird mithin einen Körper bilden, dessen Querschnitt einen doppelten Schwalbenschwanz aufweist. Um die wirksame Masse am Herausfallen zu hindern, wird das Gitter mittels Durchglühen der Celluloidplatten abgedeckt, welche mit einander wie folgt verbunden werden. In gewissen, regelmässigen Abständen ist die Rippenbildung der Bleiplatte unterbrochen, so dass ein zusammendes Stück entsteht. Dieses ist dann mit einer Bohrung ausgestattet, in welche von beiden Seiten die Celluloidplatten hineingedrückt werden, so dass sie sich berühren und durch Bestreichen mit Aceton fest mit einander verklebt werden können. Die neue Platte zeichnet sich von den früheren durch geringere Dicke und geringeres Gewicht, sowie durch eine bedeutend grössere Berührungsfläche des Bleies mit der wirksamen Masse aus.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle. — John Laskey Dubell in Harlesden. D. R. P. 106231.

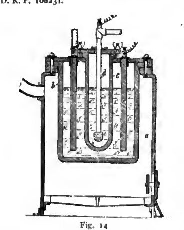


Fig. 14

In den Ofen *a* ist der aus Eisen bestehende Behälter *b*, welcher geschmolzenes Blei enthält, eingesetzt. In das Blei werden Kohlenplatten *c* oder Stückchen von Kohle und Koks oder sonstige kohlenstoffhaltige Verbindungen eingeführt. Das geschmolzene Blei umgiebt das poröse Gefäss *c*, das ein zur Sauerstoffabgabe geeignetes Metallsalz enthält, welches wie das Blei durch die Ofentemperatur im geschmolzenen Zustande erhalten wird. In das Metallsalz wird durch das Rohr *d* Luft oder ein anderer oxydierender Stoff eingeführt, um den Sauerstoff zu ersetzen, welcher durch den elektrischen Strom von dem Metallsalz durch das poröse Gefäss hindurch an das geschmolzene Blei zur Oxydation der Kohle abgegeben wird. An Stelle eines Metallsalzes kann ein Gemisch mehrerer Salze, bestehend aus einem Alkalisalz, Chromsäure und einem Ueberschuss von Alkali mit oder ohne Bleioxyd verwendet werden.

Polklemme für elektrische Batterien — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft in Dresden. D. R. P. 106232.



Fig. 15.

Der Steg *f*, welcher auf der die Elektroden mit einander verbindenden Metallleiste befestigt ist, nimmt in seiner Höhlung den Kontaktstöpsel *m* auf. Der Steg ist von dem Gummischlauch *k* umgeben und an seinem oberen Ende derartig abgedreht, dass zwischen letzterem und Gummischlauch eine Rinne *h* vorhanden ist, die mit Oel oder dergleichen angefüllt ist, um die Kontaktfläche gegen Beschädigung durch die kletternde Säure zu schützen.

Verfahren zur Herstellung von positiven Masseplatten für Stromsammler. — Hans Strecker in Köln. D. R. P. 106233.

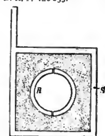


Fig. 17.

Die in der Mitte durchbrochene Elektrode ist hier mit einem mehrteiligen, die wirksame Masse zusammenhaltenden Ring *R* versehen. Letzterer wird vor dem Eintragen der wirksamen Masse in den Rahmen *S* gelegt. Um eine Lockerung des Zusammenhangs zwischen Ring und wirksamer Masse beim Trocknen der letzteren zu verhindern, wird diese, mit Alkalilösung nur schwach angefeuchtet, in den Rahmen eingetragen. Um ferner die beim Eintauchen der Platte in die mit Schwefelsäure angesäuerte Alkalisulfatlösung eintretende Volumenvergrösserung der wirksamen Masse zu verringern, wird der Bleiglätte Bleikarbonat zugesetzt. Die Platte wird, ohne sie weiter zu trocknen, in die obige Sulfatlösung gebracht, wodurch die beim Trocknen eintretende Krustenbildung vermieden wird.

Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind, als ihre Elektrolyte. — Hermann Becker in Paris. D. R. P. 104955.

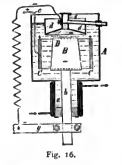


Fig. 16.

Die Vorrichtung gestattet, das Metall in bequemer Weise unter Abschluss der Luft zu sammeln und zugleich zu verhüten, dass es sich im Elektrolyten wieder löst, nachdem es die Kathode verlassen hat. Dieser Zweck wird durch einen flach konischen Sammelbehälter *D* aus Metall erreicht, dessen Unterseite in den geschmolzenen Elektrolyten oberhalb der Kathode *B* eintaucht, während sich seine obere Seite ausserhalb des Elektrolyten befindet und durch Luft oder andere Kühlmittel gekühlt wird. Ausserdem ist der Sammler mit einem Gasauslassventil und einem leicht abfallenden Metallabflussrohr versehen und mit einer Stromabzweigung des negativen Leiters *g* durch einen Widerstand verbunden, der so bemessen ist, dass nur ein sehr kleiner Teil des Hauptstromes hindurchgeht. Der Sammelbehälter hat dadurch die Wirkung einer Hilfskathode, so dass das an der Hauptkathode *B* frei werdende Metall wieder negativ wird, während es an der Innenfläche des Sammlers entlang gleitet und in dem zum Ausfluss führenden Rohr *e* emporsteigt.

Zur Aufnahme des Sammlers dient ein Behälter *A*, dessen unterer, verengter Teil *a* durch eine Kühlvorrichtung kalt gehalten und mit einem isolierenden Verschluss geschlossen wird, durch welchen der Kathodenträger *b* geht. Die an der Aussenfläche behufs leichten Aufsteigens der Metallkügelchen abgeschrägte Kathode ist von einer ringförmigen Anode *C* umgeben, welche mittelst an ihrer Aussenfläche befestigter Stromleiter *c* aufgehängt ist.

Montierung von Thermo-Elementen für Messzwecke. — Hartmann & Braun in Frankfurt a. M.-Bockenheim. D. R. P. 106234.



Fig. 17.

Die das Thermo-Element bildenden Metallstreifen *B* sind von einem feuerfesten Schutzstück *A* umgeben. Letzteres durchzieht der Länge nach ein fester, hohen Temperaturen widerstehender Stab *S*, der das Schutzstück bei etwa entstehenden Sprüngen oder Rissen am Auseinanderfallen hindert. Das Schutzstück kann aus mehreren Teilen bestehen, die von dem Stab *S* zusammengehalten werden. Da, wo die Teile zusammenstossen, sichern eingelegte Schutzröhrchen *R* Thermo-Element und Stab *S* vor den etwa durch die Fugen dringenden Gasen.

Abstichvorrichtung für elektrische Oefen. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. D. R. P. 106049.

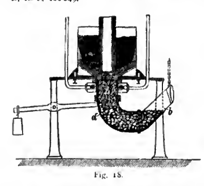


Fig. 18.

An die Abstichöffnung des Ofens schliesst sich ein auf- und abwärts bewegliches Knierohr *d* an, dessen wagerechter Schenkel mit einem beliebig heb- und senkbaren Asbestschlauch *b* oder einer Klappenvorrichtung versehen ist. Hierdurch kann das Schmelzprodukt durch Senkung des Schlauches oder Bethätigung der Klappenvorrichtung unter Luftabschluss ohne Unterbrechung des Betriebes und in nahezu erkaltetem Zustande dem Ofen entnommen werden.

Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate. — Société anonyme l'oxyhydrique in Brüssel. D. R. P. 106226.

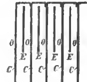


Fig. 19.

Um bei der Elektrolyse von Wasser in völlig sicherer Weise die Vermischung der Gase zweier benachbarter Zellen zu verhindern und trotzdem gleichzeitig die Zirkulation des Elektrolyten zu begünstigen, ordnet man an Apparaten mit Scheidewänden eine Durchlöcherung dieser Scheidewände oder Diaphragmen mit einer Reihe kleiner Löcher *O* von einem 1 mm nicht übersteigenden Durchmesser in möglichst grosser Zahl derartig an, dass ihre Gesamtzahl ein einige Zentimeter hohes und an der ganzen Breite der Scheidewand im Niveau des unteren Endes der Elektroden *E* und oberhalb des unteren Endes der Diaphragmen *C* hinlaufendes Band bildet. Die derartig angeordneten Durchlochungen unterscheiden sich von denen des Patentes 83079 (vergl. Bd. 16, S. 830) dadurch, dass sie nur den Durchgang der Ionen begünstigen, aber weder Flüssigkeit noch Gase durchlassen.

Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma für elektrolytische Apparate. — Maurice Hazard-Flamand in Boulogne-sur-Seine, Frankreich. D. R. P. 106499.

Das Flüssigkeitsdiaphragma soll bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten die Vermischung der entstehenden Gase verhindern. Die Wand des Kessels *A* bildet die negative Elektrode, während die positive Elektrode von einer Platte *E* gebildet wird. Um letztere sind Ringe *H* aus isolierendem Material derart angeordnet,

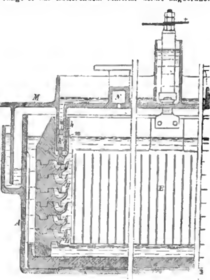


Fig. 20.

dass sie nach innen und rund um die positive Elektrode herum einen senkrechten Kanal von Y-förmigem Querschnitt bilden. Um die oberen Teile der Zellen, welche die positive Elektrode einschliessen, zum Verschluss zu bringen, bildet der letzte Ring *H* eine hohle Rinne *k*, in welche der Deckel *M* mittelst des vorletzten ringförmigen Ansatzes *m*, welcher aus einem Stück mit dem Deckel gegossen ist, eingreift, so dass er hier hydraulisch abgedichtet werden kann. Eine oder mehrere Oeffnungen *k*, welche sich in dem letzten Ebonitring vorfinden, vermitteln die Verbindung der Flüssigkeit im Kessel mit der im oberen, als Behälter ausgebildeten Teil des Deckels befindlichen Flüssigkeit.

Eine Vermischung der Gase, welche beide für sich durch besondere Kanäle *N* abgeführt werden, kann infolge dieser Einrichtung nicht eintreten. Sinkt einmal das Flüssigkeitsniveau aus irgend einem Grunde bis unter den Rand der Glocke *m*, so treten die Gase um diesen Rand herum durch die Oeffnungen *n* ins Freie, ohne die Scheidewände übersteigen zu können.

Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. — Marius Otto in Neuilly, Seine. D. R. P. 106514. (Zusatz zum Patente No. 96400).

Die Ausführungsform des durch Patent 96400 geschützten Apparates ist dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitungen und stufenweise auf einander folgenden Unterbrechungen der elektrischen Entladungen durch drehbare Trennungsscheiben erzeugt werden, deren je eine zwischen zwei festen Elektroden angeordnet und abwechselnd leitend und nicht leitend eingeteilt ist, so dass, wenn der leitende Teil die Entladung zulässt, bei fortgesetzter Drehung der Scheibe der nicht leitende

Teil dieselbe wieder unterbricht, um dadurch selbstthätig gefährlichen Kurzschlüssen vorzubeugen.

Verfahren zur ununterbrochenen Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern während des Betriebes. — Henry Abraham und Louis Marmier in Paris. D. R. P. 106711.

Die ununterbrochene Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern geschieht dadurch, dass der Wasserzufluss zu den Elektroden periodisch unterbrochen wird, worauf das Wasser die beiden Elektrodenreihen ununterbrochen durchfliesst, und endlich der Wasserabfluss periodisch und abwechselnd mit dem Zufluss unterbrochen wird, zum Zwecke, eine starke und regelmässige Abkühlung herbeizuführen und gleichzeitig die Isolation der Elektroden aufrecht zu erhalten. Das Verfahren ist eine Uebertragung des bereits bekannten und für gewisse Fälle angewendeten zur unterbrochenen Kühlung von Elektroden auf die Ozonerzeugungsapparate. Durch dasselbe wird die Anwendung von Ozonerzeugern grossen Umfanges (von mehreren hundert Kilowatt) ermöglicht.

Sammlerelektrode. — Alexander Pallavicini in Berlin. D. R. P. 106762.

Der Masseträger besteht aus einer durchbrochenen, stellenweise auf beiden Seiten mit Stiften versehenen Bleiplatte mit umgebogenen Rändern. Er wird durch Guss in einem Stück mit senkrecht stehenden Rändern hergestellt. Letztere werden sodann vor dem Eintragen der wirksamen Masse umgebogen. Hierdurch werden Lötstellen an dem Masseträger vermieden.

ALLGEMEINES.

Stahlwaren vor dem Härten galvanisch zu überziehen. Ein neues Verfahren hierzu wird in der »Zeitschrift für Werkzeugmaschinen und Werkzeuge« angegeben. Dasselbe ist von Ernst Hammesfahr in Sollagen erfunden und hat den Zweck, die Oxydationsbildung und das Verziehen der Stahlwaren beim Härten nach Möglichkeit zu vermeiden. Das Härten der Stahlwaren hat verschiedene unangenehme Erscheinungen im Gefolge, durch die der Prozentsatz an Ausschussware ein beträchtlich hoher wird. Schwache Werkstücke verziehen sich beim Erwärmen sehr häufig, ferner wird ihr Wert durch die Oxydation wesentlich vermindert. Um dies zu vermeiden, werden die Stahlwaren vor dem Härten galvanisch mit Nickel, Kupfer oder anderen geeigneten Metallen, bezw. Metalllegierungen überzogen. Da den Werkstücken durch einen solchen Metallüberzug die Zähigkeit ungehärteter Ware auch nach dem Härten erhalten bleibt, so scheint dieses Verfahren bei vielen Stahlgegenständen, die dem Härten unterworfen werden, recht vorteilhaft.

Lacke für elektrolytische Zellen. Nach dem »Helios« mischt man: a) 8 Teile Harz, 20 Teile Guttapercha und 10 Teile gekochtes Leinöl; b) 150 Teile Burgunderpech, 25 Teile Guttapercha und 25 Teile pulverisierten Bimsstein. Der Bimsstein wird der geschmolzenen Guttapercha zugesetzt und dann das Pech mit dem Ganzen vermischt. Mehrere Lagen des Lackes sind erforderlich. Die Oberfläche kann mit einem heissen Eisen geglättet werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. No. 15919. Sekundärelement. — Titus Ritter von Michalowski, Krakau.

Erteilungen.

Kl. 12. No. 110505. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. — Dr P. Imhoff, Liverpool.

Kl. 21. No. 110740. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — C. Liebenow, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21. No. 110929. Sammlerelektrode mit Masseträger aus Isolierstoff. — W. M. Mc. Dougall, East Orange, New Jersey, V. St. A.

Kl. 12. No. 111131. Apparat zur Elektrolyse von Wasser. — Dr. O. Schmidt, Zürich.

Kl 21. No. 111014. Vorrichtung zur zeitweisen elektrischen Beleuchtung mit einer Tauchbatterie. — R. Schreiber, Berlin, Rathenowerstr. 22.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 129903. Gefäss für galvanische Elemente, mit Rippen an der Wandung in Verbindung mit dem Boden des Gefässes. — B. Zschöckel & Co., Leipzig.

Kl. 21. No. 129943. Sammelbatterie mit trogförmig über einander gestellten und die Erregerflüssigkeit aufnehmenden Doppelelektroden, bei welchen die wirksame Masse innerhalb des Boden konzentrisch umziehender Rinnen liegt. — Albert Tribelhorn, Zürich.

Kl. 21. No. 130352. Zelle mit napfartigem Ansatz. — O. Krüger & Co., Berlin.

Kl. 21. No. 130354. Luftdicht abgeschlossener Zellenkasten mit durch Keile aufgepresstem Deckel. — O. Krüger & Co, Berlin.

Kl. 21. No. 130682. Für Accumulatoren bestimmte perforierte Trennungskörper mit eingeflochtener Isolierschnur zum Zwecke einer besseren Zirkulation der Säure und zur Erhöhung der Festigkeit des Trennungskörpers. — H. W. Hellmann, Charlottenburg, Schillerstr. 97.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. | Heft 3. | 1. Juni 1900.

ELEKTROLYSE OHNE ELEKTRODEN.

Von *Rud. v. Heuser.*

Die Uebelstände der geringen Widerstandsfähigkeit von Anodenmaterialien gegen die in statu nascendi abgeschiedenen Metalloide Sauerstoff und Chlor sind gross genug, um ein elektrolytisches Verfahren noch vorteilhaft erscheinen zu lassen, welches mit geringerem Güteverhältnis arbeitet, bei welchem aber Elektroden aus Metall oder Kohle überhaupt nicht erforderlich sind. Der elektrische Strom muss also durch mechanische Mittel im Elektrolyten selbst erzeugt werden, indem nur auf diese Weise die Ein- und Austrittstellen am Elektrolyten umgangen werden können, d. h. diese selbst aus dem Leiter II. Klasse bestehen.

Der nächstliegende Gedanke zur Lösung des Problems wäre, die Ankerdrähte einer Dynamomaschine durch Röhren aus Isolationsmaterial zu ersetzen, welche den Elektrolyten einschliessen, und dieses System von Röhren im magnetischen Felde rotieren zu lassen. Wegen des grossen spez. Widerstandes der Flüssigkeit und aus Konstruktionsrücksichten ist jedoch an eine praktische Ausführung nicht zu denken.

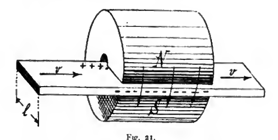


Fig. 21.

Es bietet sich uns aber noch eine andere Möglichkeit, die Kraftlinien eines ruhenden Magnetfeldes mit dem bewegten Leiter II. Klasse zum Schnitte zu bringen, und zwar, indem wir den Elektrolyten durch Druckdifferenz zum raschen Strömen in geschlossenen Rohrleitungen veranlassen,

welche so angeordnet sind, dass der Kraftlinienstrom in senkrechter Ebene die Flüssigkeitsfäden durchschneidet. (S. Fig. 21.)

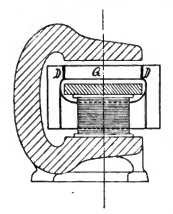
Dann gelten genau dieselben Induktionsgesetze, wie bei Leitern I. Klasse, bezüglich Richtung und Intensität der indizierten elektromotorischen Kraft.

Bezeichnen wir die magnetische Feldstärke (Kraftlinien pro cm^2 im Elektrolyten) mit H; die Geschwindigkeit der Flüssigkeit mit v $\left(\frac{cm}{Sek.}\right)$ und die wirksame Induktionslänge eines Leiterelementes mit l (in cm), so ist die induzierte E. M. K. zwischen den Vertikalseiten des Rohres:

$$E = H \cdot l \cdot v \cdot 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Wir haben uns vorzustellen, dass in der Vertikalebene durch die Rohrmitte eine neutrale Zone besteht mit der E. M. K. Null, und dass die Potentialdifferenzen mit der Entfernung der Flüssigkeitsfäden aus der neutralen Zone an Grösse zunehmen und sich zu dem Maximalwert E summieren. Während die in den Ankerdrähten einer Dynamo induzierten E. M. Kräfte bei jeder Umdrehung der Welle zweimal ihr Vorzeichen wechseln und erst durch den Kollektor gleich gerichtet werden müssen, sind die E. M. Kräfte in unserem Flüssigkeitsprisma stets nach derselben Seite gerichtet, weil die Richtung der Kraftlinien zu dem bewegten Leiter hierbei constant ist.

Eine einfache Anordnung, um den Schliessungskreis der Strombahn zu vollenden, ist in Figur 22 ersichtlich. Der Elektrolyt durchströmt den Querschnitt Q, welcher oben und unten von festen Wandungen, seitwärts von



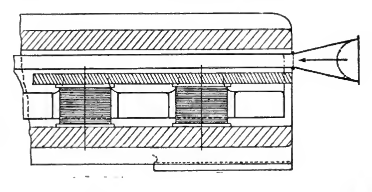


Fig. 22.

porösen Scheidewänden begrenzt ist. Letztere sind erforderlich um dem fliessenden Elektrolyten die nötige Führung zu geben, da ohne dieselben bei der Berührung der strömenden mit der in Ruhe befindlichen Flüssigkeit bedeutende Wirbel entstehen würden, welche Veranlassung zu beträchtlichen Energieverlusten gäben. Der Raum zwischen den Magnetspulen wird benutzt, um mittelst kurzer Rohrstutzen die Kommunikation zwischen Anoden- und Kathodenraum herzustellen. Die Abscheidung der Gase und Hydroxydmoleküle erfolgt in der Nähe der Innenwandung der Diaphragmen D. D. Bei einer Elektrolyse von Chlornatrium wird das freie (abgeschiedene) Chlor in der Lösung grösstenteils gelöst verbleiben, während der Wasserstoff von der hypothetischen Kathode in fein n Bläschen von der rasch strömenden Flüssigkeit mitgerissen wird. Beabsichtigt man Chlor und Natronlauge mit Wasserstoff getrennt aufzufangen, resp. bei Elektrolyse von Alkalisauerstoffsalzen Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnen, so müsste ein weiteres Diaphragma in der Vertikalebene durch die Rohrmitte eingesetzt werden.

Von den Nachteilen eines solchen Apparates sind besonders hervorzuheben: Der Stromkreis hat sehr hohen »spezifischen« Widerstand, so dass bei festgesetztem Spannungsabfall und gegebener Länge des Rohres die zu erzielende Stromstärke gering ist. Die von den Kraftlinien bestrichene Leiterlänge ist im Verhältnis zu dem totalen Stromweg klein; infolge Bewegung grosser Flüssigkeitsmengen ist damit ein schlechter Gesamt-Wirkungsgrad bedingt.

Genannte Uebelstände lassen sich bei Modifikation in nachstehende Form wesentlich reduzieren.

Zwischen den Polen NS eines Elektromagnetes befindet sich ein innseitig glasiertes Thonrohr, welches durch die poröse Scheidewand DD, in zwei gleiche Räume geteilt ist. Die Bewegung des Elektrolyten in den beiden Abteilungen ist eine parallel entgegengesetzte. In untenstehender Figur 23 veranschaulichen . ˙ . die Spitzen und + + die Fahnen von Pfeilen, mit deren Richtung die beiden Flussigkeiten sich in den Rohren

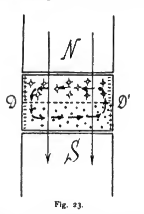


Fig. 23.

bewegen, dann ergeben sich nach einer der drei Regeln über die Richtung der induzierten E. M. K. die verzeichneten Ladungserscheinungen an den Seitenwandungen des Rohres.

Würden die Zwillingsrohre von dem Elektrolyten im gleichen Sinne durchströmt, so wären die induzierten E. M. Krafte gegeneinander gerichtet, und es könnte mit Ausnahme von sog. Wirbelströmen kein eigentlicher elektrischer Strom zu Stande kommen. In unserm Falle aber addieren sich die beiden E. M. Kräfte und wir erhalten also einen Strom von der Intensität:

$$i = \frac{2\,E}{w} \text{ Amp.},$$

wenn E die E. M. K. in Volt von einem Rohre, w den Widerstand in Ω des gesamten Stromkreises bedeuten.

Es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, wo in diesem Falle die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte aus dem Ionenzustande vor sich geht. Allgemein werden die Elektroden sich dort befinden, wo zwischen zwei Querschnitten des Elektrolyten der grösste Potentialunterschied, zum mindesten eine E. M. K. im Betrage der Zersetzungsspannung besteht.

Wenden wir diesen Satz auf vorliegende Verhaltnisse an, so kommen wir zu dem Resultat, dass total zwei Kathoden und zwei

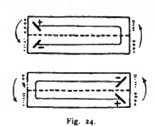


Fig. 24.

Anoden entstehen, und zwar je eine Kathode und Anode an den Seitenwandungen der einen Rohrabteilung. Dies erklart sich, wie aus der Figur 24 ersichtlich ist, dadurch, dass bei der Summierung der kleinen Krafte d E zur Elektrodenspannung E zwei Möglichkeiten bezüglich der Richtung bestehen, in welcher die Addition erfolgen kann.

Im Prinzip ist es natürlich gleichgiltig, ob die Speisungen der einzelnen Rohrabteilungen von zwei räumlich getrennten Behältern erfolgt, oder ob ein und derselbe Elektrolyt durch ein Uförmiges Schlussstück in paralleler Richtung rückwärts gefuhrt wird.

Die Bewegung der Flüssigkeit erzielt man am einfachsten durch Ausströmenlassen der letzteren von einem Hochbassin; indessen muss Vorsorge getroffen sein, die in der rasch strömenden Flussigkeit enthaltene kinetische Energie:

$$A = \frac{M}{2} v^2$$

auf irgend welche Weise nutzbar zu machen. Liesse man den Elektrolyten, nachdem er das magnetische Feld passiert hat, direkt in einem Auffanggefäss zur Ruhe kommen, so wurde ein Vielfaches von der Arbeit verloren gehen, welche wirklich in elektrische Energie umgesetzt wird. Die kinetische Energie der Flussigkeit mittelst Turbine (spez. Peltonrad) aufzunehmen, ware entschieden nicht vorteilhaft. Der einzige Mechanismus, welcher sowohl die Energie zur Bewegung, wie die Absorption des Restes dieser Energie mit gutem Wirkungsgrade liefert, ist der einfache Schraubenpropellor. Die mechanische Arbeit, welche demselben zugeführt werden muss, wird also benutzt, um die Reibung der Flüssigkeit an den

Rohrwandungen zu überwinden und die elektrische Energie zu produzieren.

Noch ist ein weiterer Apparat in die Flüssigkeitsbahn (und zwar hinter dem Magnetkreise und vor dem Propellor) einzuschalten; derselbe bezweckt die Abscheidung der Gase, welche bei der Elektrolyse auftreten. Es kommt hierbei das Prinzip der Zentrifugalkraft zur Anwendung, indem das Flüssigkeits-Gasgemisch ein spiralförmig gebogenes Rohr durchströmt, dessen Wandung mit dem kleineren Krümmungsradius mehrfach durchbohrt ist, an welchen Stellen also das Gas austreten kann. Um zu verhüten, dass auch noch Flüssigkeit mitgerissen wird, sind an diesen Bohrungen aufwärts gerichtete Rohre eingesetzt, welche bis zu gewisser Druckhöhe mit Flüssigkeit gefüllt sind.

Eine schematische Zusammenstellung der ganzen Anlage ist in Fig. 25 abgebildet. Die Zwillingsrohre im Magnetfelde werden aus Gründen der Raumersparnis zweckmässig radial in eine Ebene aufgerollt.

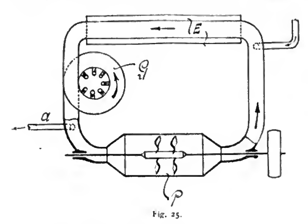


Fig. 25.

Es bedenten i. d. Figur:

E Vorgang der Elektrolyse

G Gasabscheider

P Propellor

a Ausflussrohr der Lauge.

Zum Schlusse gestatte ich mir, das Beispiel einer Berechnung vorzuführen, welches leicht einen Einblick in die Dimensionierung und Leistungsfähigkeit eines derartigen Apparates ermöglicht.

Beispiel.

Dünnwandiges Kupferrohr, inwendig emailliert, von nebenstehenden Dimensionen.

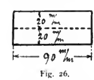


Fig. 26.

(Eisen nicht verwendbar wegen Kraftlinienstreuung.) Eingesetztes Diaphragma (gebrannte unglasierte Thonplatte).

Geschwindigkeit des Elektrolyten (bei Querschnitt 90×20 mm) : v = 35 m pro Sek.

Flüssigkeitsmenge;

$Q = 0{,}2 \cdot 0{,}9 \cdot 350 = 03$ l. pro Sek.

2 Propellorschrauben auf gemeinschaftlicher Nabe.

Kranzdurchmesser 250 mm
Nabendurchmesser 120 „
Wellendurchmesser 45 „

$\frac{\pi (0{,}25^2 - 0{,}12^2)}{4} \cdot v = 0{,}063$ m³ pro Sek.

also Geschwindigkeit im Propellorrohr: v = 1,67 m pro Sek.

Neigung der aussersten Schaufeltangente gegen die Querschnittsebene $\alpha = 15°$; tg $\alpha = 0{,}26795$.

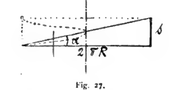


Fig. 27.

Steigung pro Umdrehung:

$s = 2\,\pi \cdot 0{,}125 \cdot 0{,}26795 = 0{,}2107$ m.

Tourenzahl der Propellorwelle:

$$n = \frac{v \cdot 60}{s} = \frac{1{,}67 \cdot 60}{0{,}2107} = 475 \text{ pro Min.}$$

Es soll beispielsweise Chlornatrium zersetzt werden. Minimum der Zersetzungsspannung für NaCl: $\varepsilon = 2{,}02$ Volt.

Durch Induktion soll eine E. M. K. erzeugt werden:

$$E = 2{,}8 \text{ Volt.}$$

$$E = H \cdot v \cdot l \cdot 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Hieraus: Intensität des magnet. Feldes im Elektrolyten:

$$H = \frac{E \cdot 10^{+8}}{v \cdot l} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{+8}}{3500 \cdot (2 \cdot 9)} = 4440 \text{ (CGS)}$$

Totale Kraftlinienzahl:

$$N = \pi (107^2 - 50^2) \cdot 4440 = 1{,}248 \cdot 10^8 \text{ (CGS)}$$

Joch und Magnetschenkel aus gutem, weichem Stahlguss.

Anzahl der Feldmagnete: $\zeta = 12$.

Kraftliniendichte in denselben: B = 16000 (CGS).

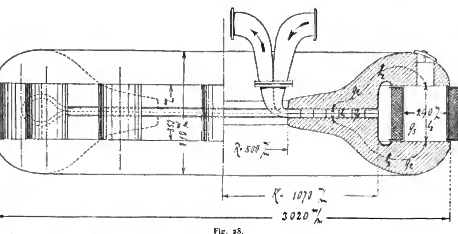


Fig. 28.

Dann ist ihr Schnelligkeitsdurchmesser:

$$d = \sqrt{\frac{124800000 \cdot 4}{16000 \cdot 12 \cdot \pi}} = 28{,}77 \text{ cm} = \infty\ 290 \text{ mm.}$$

Bestimmung der magnetisierenden Kraft.

Der Kraftlinienweg sei nach ob. Fig. zerlegt in die Längen:

l_1 für Luft,
l_2 „ die beiden Joche,
l_3 „ den Magnetschenkel,

dann gilt, wenn wir mit (J · s) die Ampèrewindungszahl bezeichnen, nach Hopkinson:

$$J \cdot s \cdot \frac{4 \cdot \pi}{10} = (1{,}257\ J \cdot s) = l_1 \frac{N}{q_1} + 2\ l_2 \cdot f\left(\frac{N}{q_2}\right) + l_3 \cdot f\left(\frac{N}{q_3}\right)$$

$$l_1 = 4{,}8 \text{ cm};\quad q_1 = 28100 \text{ cm}^2$$
$$l_2 = 77 \text{ cm};\quad q_2 = 12300 \text{ cm}^2$$
$$l_3 = 35 \text{ cm};\quad q_3 = 7920 \text{ cm}^2$$

$$1{,}257 \cdot J \cdot s = \underset{\text{Luft}}{4{,}8 \cdot 4440} + \underset{\text{Stahlguss}}{2 \cdot 77\ f(10150)} + \underset{\text{Stahlguss}}{35\ f(15750)}$$

$$= 21320 + 2 \cdot 77 \cdot 5{,}0 + 35 \cdot 39$$
$$= 23455 \text{ (CGS)}$$

$J \cdot s = 18700$ Amp. Windungen.

Man schaltet zweckmässig alle 12 Spulen hintereinander.

Approx. Stromstärke: i = 1,0 Amp. dann erhält man pro Spule:

$$\frac{18700}{12 \cdot 1{,}0} = 1558 \text{ Windungen.}$$

Dicke des Magnetdrahtes (nackt, 1,0 mm
„ „ „ (mit U nung 1,5 mm
mspin

in einer Lage: $\frac{340}{1,5} = 226$ Drähte.

und: $\frac{1558}{226} = \infty\ 7$ Lagen übereinander.

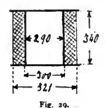


Fig. 29.

Totale Drahtlänge:

$$\pi \frac{0,321 + 0,3}{2} \cdot 1558 \cdot 12 = 18210 \text{ m.}$$

Widerstand dieses Drahtes:

$$18210 \cdot 0,0210 = 382\ \Omega$$

Also ist eine Klemmspannung der Stromquelle erforderlich: e = 382 Volt elektr. Arbeit zur Erregung des magnet. Feldes: A = 382 · 1,0 = 382 Watt.

Die Länge des in $6^1/_2$ Lagen zu einer archimedischen Spirale aufgewickelten Zwillingsrohres beträgt:

$$L = 2\ \pi \frac{0,50 + 1,07}{2} \cdot 6,5 = 32 \text{ m.}$$

Mit der induzierten E. M. K. von E = 2,8 Volt soll beispielsweise eine konz. Chlornatriumlösung bei einer Temperatur von 38° Cels. zersetzt werden.

Es ist der spez. Widerstand dieser Lösung: S = 2,632 Ω (cm u. cm²) und der Gesamt-Widerstand im Rohre (ohne Diaphragma):

$$w = 2,632 \frac{2 \cdot 9}{3200 \cdot 2} = 0,0074\ \Omega$$

Hieraus berechnet sich die Stromstärke, wenn die Zersetzungsspannung zu E = 2,02 Volt angenommen wird:

$$i = \frac{2,8 - 2,02}{0,0074} = 105,3 \text{ Amp.}$$

Die elektrische Nutzarbeit beträgt also: 105,3 · 2,8 = 295 Watt.

Und es beläuft sich der Wirkungsgrad des Apparates (wenn man die, nur durch Versuch zu bestimmende Reibungsarbeit der Flüssigkeit und den Spannungsabfall im Diaphragma nicht in Rechnung zieht) auf:

$$M = \frac{295}{382 + 295} \cdot 100 = 44,6\ \%.$$

während bei einer gewöhnlichen elektrolytischen Anlage die disponible Arbeit an den Elektroden doch mindestens 70 % der an die Welle der Dynamomaschine abgegebenen mechanischen Energie beträgt.

Es dürfte zum Schlusse noch angeführt werden, dass neben den bereits erwähnten Vorteilen der Preis eines solchen Apparates wesentlich niedriger ausfallen dürfte, gegenüber einer heutigen elektrolytischen Starkstromanlage, indem die bedeutenden, kostspieligen Kupfermassen der Armatur und der Kabelleitungen im ersten Falle gänzlich fehlen.

ÜBER AKKUMULATOREN-KÄSTEN AUS STEINZEUG.

Von *Carl Schärtler.*

In No. 12 der »Elektrochemischen Zeitschrift« fand ich einen Artikel über »Akkumulatorenkasten aus Hartgummi« von J. B. Höhn. Ohne dem Verfasser dieses Artikels nahe treten zu wollen, will ich jedoch im Interesse der Wissenschaft sowohl wie auch der Praxis über die Haltbarkeit und Verwendung von solchen Kasten aus Steinzeug sprechen, da obengenannter Artikel die Vorstellung erwecken könnte, als ob Kästen für diesen Zweck aus anderem Material als aus Hartgummi überhaupt nicht anwendbar wären.

Die Praxis lehrt aber, dass Steinzeug-Akkumulatorenkasten mit grossem wirtschaftlichem und praktischem Erfolge mit Kästen aus anderem Material in Konkurrenz treten können, und möchte ich die Behauptung aufstellen, dass in absehbarer Zeit wohl allgemein nur Steinzeugkästen üblich sein werden. Solche Kästen, die die Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie in Friedrichsfeld (Baden) schon seit mehreren Jahren mit guter Salzglasur versehen liefert, sind auch nach langjährigem Betriebe noch tadellos erhalten.

Was die Herstellung dieser Kästen anbelangt, so werden diese aus einzelnen Teilen (Blättern) zusammengesetzt und an den Wandkanten des auf diese Weise erhaltenen viereckigen Gefässes sorgfältigst mit einander zusammengeschlickert, also innig verbunden.

Durch das genaue, solide Arbeiten, sowie gewisse fabrikatorische Vorteile ist es obiger Firma gelungen, Kästen herzustellen, bei welchen das »Verziehen« auf ein Minimum beschränkt wird. Die Differenz der lichten Masse, die von den auftragerteilenden Firmen verlangt wurden, gegenüber dem fertigen gebrannten Fabrikat beträgt durchwegs nur 3 %.

Die Haltbarkeit ist abhängig

1. vom Ausgangsmaterial,
2. von der soliden Arbeit,
3. von der Art des Brennens.

Welche Gattung von Thon resp. welche Mischung hierfür genommen wird, ist nicht gleichgiltig und sind die einzelnen sich bewährt habenden Mischungen natürlich Fabrikationsgeheimnis obiger Firma; indessen kann ich verraten, dass nur absolut eisenfreies Material verwendet wird.

Das Brennen muss bis zur Sinterung geschehen; erst dann hat man die Gewähr, einen seinem Zwecke entsprechenden tadellosen Akkumulatorenkasten zu erhalten, durch welchen die Säure nicht durchschlägt.

Ich habe Kästen der obenerwähnten Firma gesehen, die fünf Jahre in ununterbrochenem Betriebe waren, und habe ich mit Vergnügen festgestellt, dass dieselben noch ganz tadellos waren.

Wenn man nun den Preis, die Haltbarkeit und Säurefestigkeit der Hartgummikästen mit jenen aus Steinzeug vergleicht, so dürfte den Steinzeugkästen unbedingt der Vorzug zu geben sein.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT, DIE ERGEBNISSE DER ELEKTROLYSE IN LÖSUNGEN ZU BERECHNEN, DIE ZWEI ELEKTROLYTE MIT EINEM GEMEINSCHAFTLICHEN ION ENTHALTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.* (Schluss.)

Die folgende Tabelle enthält die Resultate des Versuchs, die Anzahl Gramm des im Voltameter gefällten Silbers für obige Lösungen zu berechnen, worin die beobachteten Werte die Summe der in den zwei bis vier mit dieser Lösung angestellten Versuchen berechneten Mengen darstellen.

Tabelle VIII.
Lösungen von NaCl und HCl.

Nummer der zsg. Lösung.	Silberniederschlag in Gramm				
	beobachtet	berechnet vor Annahme (a)	Differenz in %	berechnet nach Annahme (b)	Differenz in %
1	6,8655	6,7416	− 1,8	6,7411	− 1,8
2	5,574	5,576	+ 0,04	5,578	+ 0,07
3	4,4064	4,3843	− 0,5	4,3844	− 0,5
4	6,554	6,692	+ 2,1	6,686	+ 2,0
5	3,090	3,042	− 1,6	3,042	− 1,6

Man wird bemerken, das die Differenzen bezüglich der Zeichenverteilung befriedigen, und einigermassen befriedigen mit Rücksicht auf die relative Grösse der positiven und negativen Differenzen. Im ganzen sind aber die negativen Differenzen grösser, als die positiven, d. h. die berechneten Werte sind im ganzen etwas zu klein. Wie oben be-

merkt, ist aber die Möglichkeit, den Silberniederschlag zu berechnen, von viel geringerer theoretischer Bedeutung als die, das Transferenzverhältnis zu berechnen.

Es ist etwas auffällig, dass in beiden Fällen, beim Transferenzverhältniss und beim Silberniederschlag, die berechneten Werte etwas kleiner sein sollten, als die beobachteten, und es entsteht die Frage: Sollte dies etwa die Folge sein von der oben erwähnten mechanischen Reibung, die vielleicht zwischen den schnelleren Wasserstoffionen und den langsameren Natriumionen durch das Losungsmittel als Medium entsteht? Eine solche Reibung wird zweifellos die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen vermindern, die der Natriumionen etwas erhöhen, und das würde kleine Aenderungen in dem Wert von v hervorrufen, die in der Berechnungsformel gebraucht werden:

$$R = \frac{\alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty 1}}{\alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty 2}}$$

und

$$q = \frac{a m_1}{a_1 v_1} + \frac{a m_2}{a_2 v_2}$$

Da nun $v = \frac{u}{u+v}$, so werden diese Aenderungen sein:

$$dv_1 = \frac{v}{(u_1+v)^2} \, du_1$$

$$= \frac{(1-v_1) v_1 \, du_1}{u_1}, \quad dv_2 = \frac{(1-v_2) v_2 \, du_2}{u_2}.$$

Aus dem obigen Ausdruck für R hat man:

$$dR = R\left(\frac{dv_1}{v_1} - \frac{dv_2}{v_2}\right)$$

$$= R\left(\frac{1-v_1}{u_1} \, du_1 - \frac{1-v_2}{u_2} \, du_2\right).$$

Die Grössen R, $1-v$ und v sind positiv und, wie in den obigen Resultaten ist Chlornatrium mit 1, HCl mit 2 bezeichnet, u_2 ist daher grösser als u_1, du_1 positiv und du_2 negativ. Hieraus folgt, dass dR positiv sein muss, d. h. das wahre Transferenzverhältnis, und daher der beobachtete Wert, wird auf Grund obiger Hypothese grösser sein, als der berechnete.

Aus dem Ausdrucke für q hat man:

$$dq = -\frac{a m_1}{a_1 v_1^2} \, dv_1 - \frac{a m_2}{a_2 v_2^2} \, dv_2$$

$$= -\frac{a m_1 (1-v_1)}{a_1 v_1 u_1} du_1 - \frac{a m_2 (1-v_2)}{a_2 v_2 u_2} du_2$$

Da die Koeffizienten von du_1 und du_2 positiv sind, so hängt das Vorzeichen vor dq von ihrer Grösse und der relativen Grösse von du_1 und du_2 ab. Es erscheint nun einleuchtend anzunehmen, dass die Aenderungen, die in den mittleren Geschwindigkeiten der gegenseitig auf einander einwirkenden Gruppen von verschiedenen Ionen hervorgerufen werden, umgekehrt proportional sind den Massen der Gruppen. Wenn dem so ist, so hat man

$$du_1 = -\frac{a_2 \alpha_2 N_2}{a_1 \alpha_1 N_1} \, du_2$$

und hieraus

$$dq = \left(\frac{a m_1 (1-v_1)}{a_1 v_1 u_1} \frac{a_2 \alpha_2 N_2}{a_1 \alpha_1 N_1} - \frac{a m_2 (1-v_2)}{a_2 v_2 u_2}\right) du_2.$$

Der Koeffizient von du_2 in diesem Ausdruck kann leicht berechnet werden. Die Werte für m sind von Hopfgartner geliefert; die Werte für v sind in Tabelle III, $a_1 N_1$ und $\alpha_2 N_2$ in Tabelle II, Kolumme 5 und 6 gegeben. Die Werte für u sind gegeben durch die Formel:

$$u = 100{\cdot}2 \cdot \mu_\infty v,$$

worin die Werte von μ_∞ ausgedrückt sind in Zahlen, die 10 mal grösser sind als das Leitungsvermögen von Quecksilber bei 0°. Für die verschiedenen Lösungen fand man folgende Werte für die Koeffizienten:

Lösung, Nummer	1	2	3	4	5
Koeffiz. von du_2	— 0,00006	— 0,000049	— 0,000032	— 0,000023	— 0,000017

Er ist also in allen Fällen negativ; da nun du_2 ebenfalls negativ ist, so ist dq in allen Fällen positiv. Hieraus kann man auf Grund der betrachteten Hypothese die Erwartung hegen, dass die beobachteten Werte grösser sein werden, als die berechneten.

Die fragliche Hypothese würde daher die Thatsache erklären, dass die berechneten Werte sowohl des Transferenzverhältnisses als auch des Silberniederschlags im ganzen kleiner sind, als die beobachteten Werte. Aber die Anzahl der untersuchten Lösungen

ist so klein, dass das obige Resultat nicht mehr als die Vermutung einer gegenseitigen Einwirkung zwischen den positiven Bestandteilen der zwei Elektrolyte erweckt.

Lösungen von Chlorbarium und Salzsäure

Hopfgartners Beobachtungen über Lösungen von Chlorbarium und Salzsäure sind spärlicher, als über die oben betrachteten Lösungen, und daher für den gegenwärtigen Zweck von geringerem Werte. Obgleich nun aus diesem Grunde und deshalb, weil die Zersetzungskoeffizienten nicht so zuverlässig sind, sie keine so klare Einsicht wie die obigen werden geben können, entweder über die Möglichkeit der Berechnung oder über den relativen Wert der Annahmen (a) und (b), so könnten sie doch auch die Unmöglichkeit der Berechnung beweisen. Daher hat Verfasser auf sie dasselbe Rechnungsverfahren angewandt, wie auf die übrigen.

Es folgen die Resultate, worinnen die Transferenzverhältnisse die Verhältnisse der Zahl insurvalenter Grammionen Barium zu der Anzahl der Grammionen von Wasserstoff bedeuten, die durch den Strom umgesetzt wurden.

Tabelle IX.
Lösungen von $BaCl_2$ und HCl.

Nummer der zsg. Lösung	Transferenzverhältnisse				
	beobachtet	berechnet nach Annahme (a)	Differenz	berechnet nach Annahme (b)	Differenz
1	0,0120	0,0134	+ 0,0014	0,0136	+ 0,0016
2	0,0487	0,0515	+ 0,0028	0,0519	+ 0,0032
3	0,0934	0,1041	+ 0,0107	0,1041	+ 0,0107
	Silberniederschlag in Gramm				
	beobachtet	berechnet nach Annahme (a)	Differenz in %	berechnet nach Annahme (b)	Differenz in %
1	6,062	6,007	— 0,9	6,011	— 0,8
2	6,476	6,227	— 3,8	6,220	— 3,9
3	6,305	6,331	+ 0,4	6,332	+ 0,4

Die beobachteten Werte der Transferenzverhältnisse sind die Mittelwerte von drei oder vier Bestimmungen, und die am meisten abweichenden einzelnen Bestimmungen differieren von den Mittelwerten um 40,9 und 2,8 % bei den Lösungen 1, 2 und 3 bezw. Die Beobachtungen sind daher wahrscheinlich weniger zuverlässig als bei den früheren Lösungen. Die beobachteten Werte des Silberniederschlags sind in jedem Falle wie vorher die Summen der Niederschläge, die man bei den 3 oder 4 Experimenten beobachtete, die mit derselben Lösung angestellt wurden.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten sind in derselben Grössenanordnung, wie bei den früheren Lösungen, aber im Falle des Transferenzverhältnisses zeigen sie nicht dieselbe zufriedenstellende Vorzeichenverteilung. Nichtsdestoweniger kann man sagen, dass, wenn man die geringe Zahl der Beobachtungen in Betracht zieht, sowie den grossen Fehler, mit dem sie behaftet sein können, und die möglicherweise beträchtlichen Fehler der benutzten Zersetzungs-Koeffizienten, die Resultate mit der Möglichkeit einer Berechnung wohl verträglich sind, wenn sie diese auch nicht beweisen.

Anscheinend liefern die Differenzen fur die Transferenzverhältnisse den Beweis, dass sowohl Annahme (a) bessere Resultate liefert als (b) und dass keine derartige gegenseitige Einwirkung zwischen den Gruppen der betr. Ionen, wie oben vermutet, stattfinden kann. Aber die Zahl der Beobachtungen ist zu klein, um irgend ein sicheres Urteil über jeden Punkt zu ermöglichen.

Lösungen von Kaliumjodid und Chlorkalium.

Schraders Beobachtungen liefern weniger befriedigendes Material, als die Hopfgartners zum Beweise der Berechen-

barkeit, umsomehr, als er (1) nur eine einzige Beobachtung für jede Lösung anstellte, und man daher keine Kenntnis von seiner möglichen Fehlergrenze hat, (2) die Konzentrationen seiner Lösungen nicht in solcher Weise unterschieden hat, um einen Vergleich der Kurven der berechneten Werte mit Kurven der beobachteten Werte zu ermöglichen, (3) die Temperatur bei seinen Beobachtungen nicht angegeben und (4) die Daten zum Einzeichen der Kurven, welche die Verdünnung und ionische Konzentration, und diejenigen, welche die Konzentration und Transferenzzahlen bestimmen, etwas geringfügig sind.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Rechnungen für die Lösungen von Jodkalium und Chlorkalium, wo die Transferenzverhältnisse die Verhältnisse der Anzahl der Grammionen Jod zu der entsprechenden Anzahl Chlor darstellen, die durch den Strom umgesetzt wurden. Ferner wurden die Rechnungen nur mit Hülfe der Annahme (b) durchgeführt, nach welcher nämlich die Transferenzzahlen dieselben sind, wie in einfachen Lösungen, die eine ionische Konzentration haben, die gleich ist der Konzentration der zusammengesetzten Lösung, bezogen auf die freien Ionen der betr. Elektrolyte.

Tabelle X. Lösungen von KJ und KCl.

Nummer der zusammengesetzten Lösungen	Transferenzverhältnis				Silberniederschlag		
	beobachtet	berechnet	Differenz	Differenz in %	beobachtet	berechnet	Differenz in %
1	0,9968	1,0050	+ 0,008	+ 0,8	0,0850	0,0831	— 2,3
2	0,7037	0,7228	+ 0,0191	+ 2,7	0,1775	0,1713	— 3,5
3	0,49997	0,4968	— 0,0032	— 0,6	0,15315	0,14747	— 3,7
4	0,48639	0,5353	— 0,0489	+ 10,1	0,0861	0,0731	— 15,1

Die Differenzen bei dem Transferenzverhältnis sind von ungefähr derselben Grösse, wie bei der Lösung von Kochsalz und Salzsäure; und, während die prozentuellen Differenzen beim Silberniederschlage grösser sind, sind die Mengen gefällten Silbers geringer und daher bei ihrer Bemessung grösseren prozentuellen Fehlern unterworfen. Die Thatsache, dass geringe Abweichung im Vorzeichen jeder Differenzreihe vorhanden ist, und dass die beiden Differenzreihen entgegengesetzte Vorzeichen haben, muss zurückzuführen sein auf die mangelhafte Bestimmung der Zersetzungskoeffizienten, aber auch ebensogut auf fehlerhafte Extrapolation der Transferenzzahlen der Jodkaliumlösungen. Denn, wenn die Transferenzzahlen zu gross genommen waren, wie das bei den mangelhaften Angaben über dieses Salz leicht eintreten könnte, so würde die Wirkung sein, dass die berechneten Werte der Transferenzverhältnisse vermehrt, die Werte für den Silberniederschlag aber vermindert würden.

In diesem Falle kann von einer gegenseitigen Einwirkung zwischen den zwei Reihen der verschiedenen Anionen keine Rede sein, da nach Kohlrausch ihre Ionengeschwindigkeiten gleich sind.

Schrader hat nun weiteres Material geliefert, um die Möglichkeit zu beweisen, die elektrischen Eigenschaften der obigen Lösungen durch Messung ihres Leitungsvermögens zu berechnen. Verfasser hat sie dementsprechend nach der Formel der Dissoziationstheorie berechnet:

$$k = \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2},$$

worin er die Werte der in Betracht kommenden Grössen, die in den obigen Rechnungen verwandt wurden, benutzte, und zwar mit folgendem Resultat:

Tabelle XI. Lösungen von KJ und KCl.

Nummer	Leitungsvermögen		
	beobachtet	berechnet	Differenz in %
1	53,5	57,5	+ 7,5
2	86,6	86,7	+ 0,1
3	95,3	98,3	+ 3,1
4	59,8	62,2	+ 4,0

Die Werte für das Leitungsvermögen sind ausgedrückt in Zahlen, die 10^{-8} mal grösser sind als das Leitungsvermögen von Quecksilber bei 0°C.

Obige Tabelle würde auf den ersten Blick Nichtberechenbarkeit erweisen, aber ob dies der Fall sei oder nicht hängt ab von den möglichen Beobachtungsfehlern. Schrader giebt nicht an, welches seine Fehlergrenze bei seinen Beobachtungen war, aber wir können über diesen Punkt Gewissheit erhalten, wenn man seine Beobachtungen über einfache Lösungen von Jodkalium und Kaliumchlorid mit Resultaten vergleicht, die graphisch aus Kohlrauschs Beobachtungen über Lösungen der ersteren Elektrolyten herrühren, und Kohlrauschs und Archibalds Versuchen (die gut mit einander übereinstimmen) mit Lösungen der letzteren. Die folgende Tabelle liefert das Material für diesen Vergleich:

Tabelle XII.

KJ-Lösungen				KCl-Lösungen			
Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %	Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %
0,03984	42,8	44,4	+ 3,7	0,05142	50,6	54,0	+ 6,7
0,05190	55,2	57,8	+ 4,7	0,07440	73,0	77,0	+ 5,5
0,06148	65,5	67,5	+ 3,1	0,09496	92,3	99,0	+ 7,3
0,06884	73,5	75,2	+ 3,0	0,12352	119,0	128,0	+ 7,6

Aus diesem Vergleich würde erhellen, dass Schraders Beobachtungen über das Leitungsvermögen nicht nur beträchtlichen, zufälligen Fehlern, sondern auch irgend einem methodischen Fehler unterworfen sind, der seine Werte fur einfache Lösungen um 3—2 % zu klein macht. Wenn man annimmt, dass seine Beobachtungen über zusammengesetzte Lösungen derselben Salze denselben Fehlerquellen unterworfen waren, so folgt, dass die beobachteten Werte der Tabelle XI um einen solchen Betrag erhöht werden müssten. In diesem Falle würden die Differenzen dieser Tabelle mehr gleich und von verschiedenen Vorzeichen werden. Die Resultate sind also wohl verträglich mit der Berechenbarkeit, wenn sie auch nicht beweiskräftig dafür sind.

Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate des Versuchs, das Transferenzverhältnis und den Silberniederschlag für die Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat, auf Grund der einleuchtenden Annahme über die Konstitution der oben erwähnten Lösungen. Das Transferenzverhältnis ist der Anzahl der Grammionen Wasserstoff zu der Anzahl äquivalenter Grammionen Kupfer gleich, die durch den Strom umgesetzt worden sind. Die Berechnungen wurden allein mit Hülfe der Annahme (b) durchgeführt.

Tabelle XIII. Lösungen von H_2SO_4 und $Cu\,SO_4$.

Nummer	Transferenzverhältnis				Silberniederschlag		
	beobachtet	berechnet	Differenz	Differenz in %	beobachtet	berechnet	Differenz in % der beobachteten Werte
1	3,677	4,776	+ 1,099	+ 29,9	0,1238	0,1268	+ 2,5
2	4,005	4,597	+ 0,592	+ 14,8	0,0903	0,0961	+ 6,4
3	3,084	5,339	+ 2,255	+ 73,1	0,1366	0,1691	+ 23,8
4	3,391	9,002	+ 5,611	+ 165,5	0,1743	0,1999	+ 14,7
5	3,285	11,223	+ 3,938	+ 241,7	0,2057	0,2349	+ 14,5
6	2,099	12,430	+ 10,331	+ 492,1	0,2491	0,3275	+ 31,5
7	3,014	7,437	+ 4,423	+ 146,8	0,14145	0,15558	+ 10,0
8	10,417	12,309	+ 1,892	+ 18,2	0,1516	0,1909	+ 25,9
9	3,749	19,639	+ 15,890	+ 423,8	0,22225	0,29679	+ 33,5
10	5,410	25,233	+ 19,823	+ 366,4	0,2501	0,2811	+ 12,4

Wie aus dem Resultat des Versuchs, die Gleichgewichtskonstanten zu berechnen, erwartet werden konnte, ist schon ersichtlich, dass der Versuch einer Berechnung erfolglos war, obgleich die verfügbaren Daten sicherlich gut gewählt sind, um Differenzen wie die obigen ganz unmöglich zu machen, wenn man ähnliche Lösungen solcher Elektrolyte, wie Chlornatrium und Salzsäure hat.

Es würde demnach von Interesse sein, zu erfahren, ob das Leitungsvermögen dieser Lösungen berechenbar ist oder nicht, und zum Glück hat Schrader Beobachtungen über das Leitungsvermögen der beiden obigen zusammengesetzten Lösungen und einer Anzahl einfacher Lösungen ihrer Bestandteile gemacht, die uns in den Stand setzen, die Frage zu beantworten.

Die folgende Tabelle enthält seine Beobachtungen über einfache Lösungen zusammen mit Werten, welche die Interpolation aus Kohlrauschs Werten für Schwefelsäurelösungen darthun, und Kohlrauschs und Archibalds Werte (die gut miteinander übereinstimmen) für Kupfersulfatlösungen:

Tabelle XIV.

Leitungsvermögen							
$\frac{1}{2}H_2SO_4$-Lösungen				$\frac{1}{2}CuSO_4$-Lösungen			
Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %	Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %
0,05506	113	128	+ 13,3	0,13236	46,5	53	+ 14,0
0,10594	216	220	+ 1,9	0,14270	47,2	56	+ 18,6
0,14434	292	292	± 0,0	0,25214	79	85,5	+ 8,2
0,27506	553	532	— 3,8	0,29660	90	96,8	+ 7,6
0,36086	721	692	— 4,0	0,49798	142	143,6	+ 1,1
0,39210	781	750	— 4,0	0,69346	198	184,6	— 6,8

Es scheint aus obiger Tabelle klar hervorzugehen, dass auch bei diesen Lösungen Schraders Beobachtungen über das Leitungsvermögen sowohl mit sehr beträchtlichen zufälligen Fehlern, als auch mit einem gewissen methodischen Fehler behaftet sind, die alle seine untenstehenden Werte für das Leitungsvermögen um ungefähr 150 zu klein macht und alle obigen um ungefähr 300 zu gross.

Die folgende Tabelle giebt seine Beobachtungen über das Leitungsvermögen der zusammengesetzten Lösungen an, die er untersuchte, zusammen mit den vom Verfasser berechneten Werten.

Tabelle XV.
Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$.

Nummer	Leitungsvermögen		
	beobachtet	berechnet	Differenz in %
2	79,5	89,0	+12,0
3	159,0	155,0	— 2,5
8	165,5	175,8	+ 6,2
5	362	414,0	+14,4
10	391	491,5	+25,7
6	502	557,0	+11,0

Nimmt man an, dass diese Messungen des Leitungsvermögens denselben Fehlerquellen unterworfen waren wie die an den einfachen Lösungen der einzelnen elektrolysischen Bestandteile, so ist der für Lösungen beobachtete Wert um 8 bis 12 % zu klein. Wird das berichtigt, so würden die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten erheblich vermindert. Lösungen 3 und 8 sind in derselben zweifelhaften Region, da sie Leitungsvermögen zwischen 150 und 300 haben, von denen daher die beobachteten Werte zu gross sind. Werden sie berichtigt, so werden die Differenzen in diesem Falle vergrössert und so sehr gross werden. Es ergiebt, dass zwar das Leitungsvermögen sehr schwacher Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat berechnet werden kann, dabei für starke Lösung mit einer totalen Konzentration von ungefähr 0,4 Grammäquivalenten pro Liter aufwärts nicht.

Die Nichtberechenbarkeit der Transferenzverhältnisse, des Silberniederschlags

und des Leitungsvermögens mag, wie oben angenommen, auf einen Irrtum über die angenommene Art und Weise der Zersetzung der Schwefelsäure oder auf die Bildung des sauren Salzes in den Lösungen zurückzuführen sein. Die mögliche Einwirkung der beiden Gruppen der verschiedenen Kationen würde zwar offenbar beim Transferenzverhältnis Differenzen vom selben Vorzeichen, wie die gegenwärtig gefundenen haben, hervorrufen, kann aber unbeachtet bleiben, da sie nur in geringem Masse zu den grossen Differenzen beiträgt, mit denen man rechnen muss.

Es ist unmöglich, die Einwirkung einer mehrfachen Zersetzung der Säure auf die beobachteten Werte zu bestimmen. Aber die Thatsache, dass sich das Leitungsvermögen offenbar nur für starke Lösungen als unberechenbar herausstellt, würde, trotzdem die berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten eine nahezu ebenso grosse Schwankung bei den schwächeren zeigen als bei den stärkeren, scheinbar ausdrücken, dass die Zersetzungskoeffizienten genügend enge Näherungszahlen sind, und dass die Nichtberechenbarkeit der elektrolytischen Ergebnisse in diesem Falle wahrscheinlich der Hauptsache nach auf eine andere Fehlerquelle zurückzuführen ist. Man kann daher diese Koeffizienten als genau genug annehmen und zu bestimmen versuchen, wie weit man die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten auf Rechnung der Annahme setzen kann, dass sich das saure Salz bildet.

Dass die Anwesenheit des sauren Salzes die beobachteten Werte sowohl als die berechneten für das Transferenzverhältnis beeinflusst, kann folgendermassen gezeigt werden: Schrader fand den Betrag an Wasserstoff und Kupfer, die vom Strome umgesetzt wurden, durch volumetrische Bestimmung der freien Säure und elektrolytische Bestimmung des Kupfers, das in dem Teile seiner Lösungen, der um die Anode herumlag, beim Beginn und Ende jeden Versuchs zu finden war. Es giebt keine ins Einzelne gehende Beschreibung seiner analytischen Methoden, aber man kann annehmen, dass sie derart gewesen ist, dass sie genaue Resultate geben konnten. Die Differenzen zwischen dem Wasserstoff und Kupfer, die in obiger Weise als beim Beginn und Schluss vorhanden bestimmt wurden, wurden für die Beträge angesehen, die vom Strome umgesetzt wurden. Mit saurem Salz in der Lösung würde jedoch diese Differenz für Wasserstoff nicht den umgesetzten Betrag liefern. Man könnte erwarten, dass sich das saure Salz in Kupferkationen und Anionen von HSO_4 zersetzt durch Elektrolyse. Bei der Ausscheidung an der Anode würden die Anionen von HSO_2 die Kupferelektroden angreifen (die Schrader benutzte) und $O_4H_2SO_4$ und $CuSO_4$ bilden. So würde fur jedes Grammäquivalent sauren Salzes $[^1/_2 Cu(H_2SO_4)_2]$, das elektrolysiert wurde, sich ein Grammäquivalent H_2SO_4 bilden an der Anode und ein $CuSO_4'$ und folgerichtig würde an der Anode ein Grammäquivalent Säure an der Anode erscheinen, das beim Beginn des Versuchs nicht vorhanden gewesen war. Ueberdies würde sich die relative Konzentration der Lösung nahe bei der Anode, dagegen auf freie Säure und neutrales Salz bestandig während der Dauer eines Versuchs ändern, und folgerichtig würden sich einige Moleküle des sauren Salzes (ohne Elektrolyse) in freie Saure und neutrales Salz zersetzen. Hiernach würde die Differenz zwischen der Anzahl äquivalenter Grammionen freier Säure beim Beginn und Ende des Versuchs kleiner sein als die Anzahl, die thatsächlich elektrolysiert wurde, und daher geringer als die Zahl der Grammionen des umgesetzten Wasserstoffs, und zwar um die Summe der Zahl (n), der Grammäquivalente des elektrolysierten sauren Salzes der Zahl (m), der Grammionen, die sich ohne Elektrolyse zersetzten. Die Bestimmung des durch den Strom ausgeschiedenen Betrages an Kupfer würde nicht irrtümlich sein.

Der beobachtete Wert der Transferenzverhältnisse wäre demnach irrtümlich. Stellen h und c bezw. Schraders Bestimmungen der Anzahl der Grammione Wasserstoff und der äquivalenten Grammione Kupfer dar, die umgesetzt wurden, so würde das wahre Verhältnis sein:

$$\int = \frac{h + n + m}{c} = r\left(1 + \frac{n + m}{h}\right)$$

worin r den von Schrader beobachteter Wert bedeutet.

Der berechnete Wert würde auch irrig sein. Denn bei saurem Salz in der Lösung würde die Formel zur Berechnung nicht die bereits bekannte sein, sondern vielmehr:

$$\int = \frac{\alpha_1' N_1' \mu_{\infty 1}'}{\alpha'_2 N'_2 \mu_{\infty 2}' v_2 + \alpha_3 N_3 \mu_{\infty 3} v_3},$$

wo die Striche neue Werte in einigen der Grössen in der früheren Lösung andeuten, und das saure Salz mit 3 bezeichnet ist. Da jedes Grammäquivalent des sauren Salzes, das sich gebildet hat, der Säure und dem neutralen Salze je ein Grammäquivalent entzogen hat, so ist

$N_1' = N_1 - N_3$ und $N_2' = N_2 - N_3$
hiernach

$$\int = \frac{\alpha'_1 N_1 \mu_{\infty 1} v'_1 \left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right)}{\alpha'_2 N_2 \mu_{\infty 2} v'_2 \left(1 - \frac{N_3}{N_2}\right) + \alpha_3 N_3 \mu_{\infty 3} v_3}$$

Dieser Ausdruck kann natürlich nicht seinem Werte nach bestimmt werden, man weiss aber, dass α'_1 und α'_2 etwas grösser sein werden als α_1 und α_2 bezw., und dass von v'_1 und v'_2 das eine etwas grösser, das andere etwas kleiner sein wird als v_1 und v_2 bezw. Man kann daher setzen:

$$\int = pR \frac{1 - \frac{N_1}{N_3}}{1 - \frac{N_3}{N_2}\left(1 - \frac{\alpha_3 \mu_{\infty 3} v_3}{\alpha'_2 \mu_{\infty 2} v_2'}\right)},$$

wo p einen Faktor bedeutet, der nicht sehr von der Einheit verschieden ist, und R das Transferenzverhältnis, das durch die frühere Formel bestimmt wurde.

Da das saure Salz komplizierter ist als das neutrale, so kann man vielleicht erwarten, dass es leichter zersetzt wird, in welchem Falle α_3 grösser sein kann als α_2; da es ein komplizierteres Anion hat, von dem man daher annehmen kann, dass es bei seiner Bewegung auf grösseren Widerstand stossen wird, so kann man erwarten, dass $\mu_{\infty 3}$ kleiner ist als $\mu_{\infty 2}$, und aus demselben Grunde kann man erwarten, dass v_3 grösser sein wird als v_2. Der Faktor, mit dem also $\frac{N_3}{N_2}$ in obigem Ausdruck multipliziert ist, wird daher wahrscheinlich sich wenig von o unterscheiden. Man kann daher als Annäherung setzen:

$$\int = pR\left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right) : \left(1 - q \cdot \frac{N_3}{N_2}\right)$$

wo p der Faktor ist, der sich wenig von Null unterscheidet.

Es folgt hieraus, dass:

$$\frac{R - r}{r} = \frac{\left(1 + \frac{n + m}{h}\right)\left(1 - q\frac{N_3}{N_2}\right) - p\left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right)}{p\left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right)}$$

ist. Die prozentualen Differenzen für das Transferenzverhältnis in Tabelle XIII sollten so, rund ausgedrückt, die Werte dieser Ausdrücke multipliziert mit 100 sein.

Dieser Ausdruck macht es wahrscheinlich, dass 1. die Differenzen in allen Fällen positiv sein werden, 2. dass, je grösser N_3, n und m sind, d. h. die Grammäquivalente des sauren Salzes in der ursprünglichen Lösung, die der Elektrolyse unterworfene Anzahl, und die während eines Versuchs auf nicht elektrolytischem Wege zersetzte Anzahl an der Anodĕ, um so grösser wird die prozentuale Differenz sein, und 3., dass eine derartige Differenz rasch mit diesen Grössen wachsen wird.

Nun wird aber der Gehalt an saurem Salze in einer Lösung mit der Konzentration der Lösung bezogen auf den in geringer Menge vorhandenen Elektrolyten zunehmen, und der durch Elektrolyse zersetzte Betrag wird mit dem Gehalt in der Lösung wachsen. Der Betrag, der an der Anode während eines Versuchs in freie Ionen und neutrales Salz zersetzt wurde, wird mit dem Verhältnis der Konzentration derLosung bezogen auf den in grösserer Menge vorhandenen Elektrolyten zu der Konzentration bezogen auf den anderen. Da Schrader bei seinen Versuchen Kupferelektroden benutzte, so würde an der Anode die Konzentration bezogen auf Kupfersulfat während eines Versuchs beständig zu-, die Konzentration bezogen auf Säure abnehmen. In allen Fällen daher, in welchen ursprünglich mehr Salz als Säure vorhanden war, jedenfalls beträchtlich mehr, würde wahrscheinlich eine Zersetzung des sauren Salzes ohne Elektrolyse erfolgen, und m würde positiv sein. Nur in Fällen, in denen mehr Säure alz Salz in der ursprünglichen Lösung zugegen war, wäre es wahrscheinlich, dass m negative Resultate haben könnte.

Die folgende Tabelle, die in runden Zahlen die Konzentration der Lösungen bezogen auf $\frac{1}{2}H_2SO_4$ und $\frac{1}{2}CuSO_4$ (N_1 und N_2 bezw.), ferner die totale Konzentration ($N_1 + N_2$), schliesslich die relative Konzentration ($N_1 : N_2$) und die prozentualen Differenzen für das Transferenzverhältnis angiebt (die entsprechenden Differenzen für den Silberniederschlag und das Leitungsvermögen sind ebenfalls aufgenommen, da später darauf Bezug genommen werden soll) ermöglicht es, ein Urteil darüber zu bilden, bis zu welchem Grade die Annahme, dass saures Salz in der Lösung zugegen ist, diese Differenzen erklärt. Die Lösungen sind in zwei Abteilungen geordnet; die in der ersten enthalten weniger Salz als Säure, die in der zweiten umgekehrt, und in jeder Abteilung sind sie geordnet nach ihrer Konzentration bezogen auf die in geringerer Menge anwesenden Elektrolyten.

Tabelle XVI.
Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$

No.	N_1	N_2	$N_1 + N_2$	$\frac{N_1}{N_2}$	Differenzen in %		
					Transferenzverhältnisse	Silberniederschlag	Leitungsvermögen
2	0,028	0,066	0,094	0,42	+ 14,8	+ 6,4	+ 12,0
1	0,042	0,104	0,146	0,40	+ 29,9	+ 2,5	—
3	0,053	0,126	0,179	0,42	+ 73,1	+ 23,8	— 2,5
7	0,063	0,111	0,174	0,57	+ 146,8	+ 10,0	—
4	0,093	0,167	0,260	0,54	+ 165,5	+ 14,7	—
5	0,138	0,249	0,387	0,55	+ 241,7	+ 14,5	+ 14,4
6	0,196	0,347	0,543	0,57	+ 492,1	+ 31,5	+ 11,0
8	0,072	0,071	0,144	1,03	+ 18,2	+ 25,9	+ 6,2
9	0,155	0,147	0,302	1,05	+ 443,8	+ 33,5	—
10	0,180	0,148	0,329	1,22	+ 366,4	+ 12,4	+ 25,7

Die Differenzen der Transferenzverhaltnisse, auf die wir uns jetzt beschränken, sind, wie erwartet, alle positiv. Die Lösungen der ersten Abteilung sind angeordnet nach ihrer Konzentration, bezogen auf die Säure und den Elektrolyten, der in geringerer Menge anwesend ist, und sind infolgedessen auch angeordnet nach ihrer Konzentration, bezogen auf das saure Salz N_3 und daher auch nach der Menge des durch Elektrolyse zersetzten sauren Salzes (n). In allen ist so viel mehr Salz als Säure enthalten, dass in allen Fällen sich ein Teil der Säure in Säure und saures Salz zersetzen wird während der Elektrolyse, d. h. m wird positiv sein, und die relativen Werte von $N_1 : N_2$ und N_1 sind derartig, dass die Anordnung der Lösungen wahrscheinlich auch der Anordnung nach der Grösse von m entspricht. Da nun die Lösungen angeordnet sind nach der Grösse aller drei Quantitaten N_3, n und m, so kann man erwarten, dass sie auch nach dem Betrage ihrer Differenzen angeordnet sein werden. Ferner kann man erwarten, dass die Differenzen an Grösse sehr rasch zunehmen werden, Erwartungen, die die Tabelle vollauf bestatigt.

Die Lösungen der zweiten Abteilung enthalten weniger Salz als Säure, und da sie angeordnet sind nach ihrer Konzentration bezogen auf Salz, so sind sie auch angeordnet nach der Konzentration N_3, bezogen auf das saure Salz, und folglich auch angeordnet nach der Grosse von n. Nummer 8 und 9 enthalten jede ungefähr gleiche Beträge von Salz und Säure. Man kann daher erwarten, dass für sie m sehr kleine Werte annimmt, entweder positive oder negative. Danach werden diese beiden geordnet sein nach der Grösse ihrer Differenzen, und da No. 9 zweimal soviel Salz enthält als No. 8, so kann man erwarten, dass diese Differenz die weitaus grössere von beiden ist. No. 9 und 10 enthalten gleiche Beträge von Salz und danach ungefähr gleiches Gehalt an saurem Salz. Da aber No. 10 viel mehr Säure enthält als No. 9, so kann man erwarten, dass für sie das m negativ wird und einen beträchtlichen negativen Wert hat. So kann man erwarten, dass die Differenz von No. 10 nur wenig grösser oder vielleicht gar kleiner ist, als die von No. 9. Auch diese Erwartungen sind vollständig verwirklicht.

Der beobachtete Wert des Silberniederschlags würde naturlich durch das Vorhandensein des sauren Salzes nicht berührt werden, aber wohl der berechnete Wert. Die korrekte Berechnungsformel wurde nicht die ursprunglich gegebene sein, sondern:

$$q' = \frac{a}{v_1}\left(\frac{m_1}{a_1} + n + m\right) + a\left(\frac{m'_2}{a_2}\cdot\frac{1}{v'_2} + \frac{m''_2}{a_2}\cdot\frac{1}{v''_2}\right)$$

worin m'_2, m''_2 die Anzahl Gramm von Kupfer bezeichnen, die vom Strom umgesetzt wurden, veranlasst durch die Leitung durch neutrales und saures Salz bezüglich, und wo v'_2, v''_2 die Transferenzzahlen für die Kupferionen in den beiden Fällen darstellen. Wenn man demnach bemerkt, dass

$$m_2 = m'_2 + m''_2 \text{ und } m''_2 : a_2 = n,$$

und dass v_1, die Transferenzzahl für das Kation in der Schwefelsäure, ungefahr zwei und ein halb mal so gross als v_2, die Transferenzzahl für das Kation in Kupfer bekannt ist, so hat man:

$$\frac{q - q'}{q'} = \frac{\frac{m'_2}{a_2}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v'_2}\right) + n\left(\frac{3}{5\,v_2} - \frac{1}{v''_2}\right) - \frac{m}{2\,v_2}}{\frac{m_1}{a_1\,v_1} + \frac{m_2}{a_2\,v_2} - \left[\frac{m'_2}{a_2}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v'_2}\right) + n\left(\frac{3}{5\,v_2} - \frac{1}{v''_2}\right) - \frac{m}{2\,v_2}\right]}$$

Da der bezeichnete Wert q' aber eine Annaherung an den wahren Wert ist und demzufolge auch an den beobachteten, so werden die Differenzen beim Silberniederschlag in den Tabellen XIII und XVI durch die hundertfachen Werte dieses Ausdruckes wiedergegeben werden.

Trotzdem der Ausdruck so kompliziert ist, so kann man sich doch eine Vorstellung von seinem Vorzeichen und seiner Grösse machen. $m'_2 : a_2$ wird im Vergleich zu n, und n bei den meisten Lösungen im Vergleich zu m gross sein. Da v'_2 und v_2, die Transferenzzahlen für schwachere und stärkere Lösungen von $CuSO_4$ sind, so wird v_2' grösser sein als v_2, und der Ueberschuss der einen über der anderen wird um so grösser sein, je grösser n ist. Demnach wird das erste Glied im Zähler positiv sein. Da die Geschwindigkeit des zusammengesetzten Ion HSO_4 viel geringer sein wird als die von SO_4, so wird v''_2 viel grösser sein als v_2. Demnach würde das zweite Glied des Zählers, gleichgiltig ob positiv oder negativ, sehr klein sein. Das dritte Glied wird für einige Lösungen positiv, für andere negativ, aber offenbar im Allgemeinen klein sein. Demnach kann man erwarten, dass der Zähler positiv sein wird. Die beiden ersten Glieder des Zählers sind positiv und gross, das dritte ebenfalls positiv, aber verhältnismässig klein. Demnach kann man erwarten, dass der Nenner und also auch der ganze Ausdruck positiv sind.

Da der Ausdruck m_1 und n_2 beobachtete Grössen enthielt, die mit starkem Fehler behaftet sind, so wird die verhältnismässige Grösse der Differenzen, die von ihnen bezeichnet werden, in grösserem oder geringerem Massstabe durch Beobachtungsfehler verschleiert werden.

Da bei Schraders Lösungen N_1 und N_2 zusammenwachsen, so wächst N_2 mit N_3. Demzufolge wachsen auch $m_2 : n_2$ sowohl als n, und also auch $m'_2 : a_2$ und $1 : v_2 - 1 : v'_2$ mit N_1. m wächst wahrscheinlich gleichfalls. Da aber beide Faktoren des ersten Ausdrucks der ersten Glieder des Zählers wachsen, so kann man erwarten, dass der Zähler im ganzen vergrössert wird. Auch der Zähler wird wachsen, denn die beiden ersten Ausdrücke werden stärker wachsen, als der letzte. Es ist nun nicht möglich zu sagen, ob er in grösserem oder kleinerem Verhältnisse wachsen wird, als der Zähler, oder demgemäss die Differenzen mit dem Gehalt an saurem Salzwasser, oder nicht. Aber es ist klar: wenn dem so ist, so kann der Zuwachs in keiner Weise so schnell erfolgen als beim Transferenzverhältnis. Offenbar wird also solch ein Zuwachs kaum hervortreten, je grösser $m'_2 : a_2$ ist im Verhältnis zu $m_1 : a_1$. Die Tabelle XVI scheint zu beweisen, dass in der ersten Abteilung, die Lösungen mit mehr Salz als Säure enthält, bei denen daher $\frac{m_2}{a_2}$ und auch $\frac{m'_2}{a_2}$ vergleichsweise gross sind gegenüber $\frac{m_1}{a_1}$, die Differenzen mit der Konzentration der Lösungen wächst, während sie bei der zweiten Abteilung, bei der $\frac{m_2}{a_2}$ kleiner ist im Verhältnis zu $\frac{m_1}{a_1}$, abzunehmen scheinen. Mit Rücksicht auf die Lösungen der zweiten Abteilung ist zu bemerken, dass sie wahrscheinlich negativ ist. Obgleich daher in Lösung 8 m klein sein wird, so kann man doch erwarten, dass die Differenz von 8 beträchtlich grösser sein wird, als die Differenz für die Lösung der ersten Abteilung, die mit Bezug auf den in geringerer Menge vorhandenen Elektrolyten gleich konzentriert sind, z. B. No. 7 oder 4. Was No. 10 angeht, so wird ihr m negativ und vielleicht beträchtlich sein, ihr $\frac{m_1}{a_1}$ wird grösser sein im Verhältnis zu ihrem $\frac{m_2}{a_2}$ und ihrem $\frac{m'_2}{a_2}$, als im Falle No. 9, und ihre kleine Differenz ist nicht erstaunlich.

Die berechneten Werte des Leitungsvermögens würden natürlich durch die Gegenwart des sauren Salzes beeinträchtigt werden, aber die beobachteten Werte sind mit einem so grossen Fehler behaftet, dass

es zwecklos ist, bis ins Einzelne zu untersuchen, welches die Wirkung sein würde. Allgemein kann man annehmen, dass die Entstehung jedes Grammäquivalents sauren Salzes ein Grammäquivalent der Säure an der Beteiligung an der Leitung des Stromes hindert und gleichsam die Anionen des Salzes belastet, sodass sie nicht mehr so gut leiten können, als vorher. Demnach werden die wahren Werte geringer sein, als die ohne Berücksichtigung der Entstehung des sauren Salzes berechneten. Je grösser also der Betrag des gebildeten sauren Salzes ist, um so grösser wird der Ueberschuss solcher berechneten Werte über die beobachteten sein. Tabelle XVI zeigt eine Neigung zu grösseren Differenzen bei Lösungen hoher Konzentrationen, bezogen auf den in geringerer Menge anwesenden Elektrolyten.

Die Annahme, dass in Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat sich das saure Sulfat in gewissem Grade bildet, erklärt daher das Vorzeichen und die relative Grösse der Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten so vollständig in Bezug auf Transferenzverhaltnisse, Silberniederschlag und Leitungsvermögen, dass wenig Zweifel mehr bleibt, dass die Nichtberechenbarkeit dieser Grössen für diese Lösungen grösstenteils auf diese Quelle zurückzuführen ist.

Endergebnis.

Man kann die Ergebnisse der obigen Erörterung wie folgt zusammenfassen: Bei den Lösungen von Kochsalz und Salzsäure, den einzigen, bei welchen der Beweis in befriedigender Weise geführt werden kann, ist die Möglichkeit erwiesen worden, mit Hülfe der Dissoziationstheorie meistens näherungsweise und wahrscheinlich innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers, eine vollständige Berechnung der Transferenz durchzuführen, d. h., das Verhältnis der Anzahl äquivalenter Grammkationen der beiden Elektrolyte, die durch den Strom durch einen Querschnitt der Zelle umgesetzt wurden, zu berechnen. Ferner kann man eine so vollständige Berechnung, wie die Daten nur immer gestatten, des totalen Betrags der beiden Kationen, die zuerst an den Kathoden auftreten, durchführen, und es ist bewiesen, dass es möglich ist, diese Berechnungen auf Grund einer der beiden Annahmen über die Geschwindigkeiten der Kationen durchzuführen, nämlich der Annahmen, a) dass sie für jeden Elektrolyten dieselben sind, wie sie in der einfachen Lösung der Elektrolyten sein würden, dessen Konzentration gleich ist der Konzentration der komplexen Lösung, bezogen auf den betr. Elektrolyten, oder b) dass sie dieselben sind, wie sie in einer einfachen Lösung sein würden mit einer Konzentration der Ionen, die gleich ist der Konzentration der komplexen Lösung, bezogen auf die Ionen der Elektrolyten, wobei die zweite Annahme etwas bessere Resultate ergab. Dazu sind die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten derartig, dass sie die Vermutung einer gegenseitigen Einwirkung zwischen den Kationen der betr. Elektrolyse nahe legen, wodurch ein Kation mit der grösseren Geschwindigkeit etwas aufgehalten, das andere etwas beschleunigt wird.

Von Hopfgartners Beobachtungen über Lösungen von Chlorbarium und Salzsäure ist bewiesen worden, dass sie wohl verträglich, wenn auch nicht beweiskräftig für die Berechenbarkeit des Transferenzverhaltnisses und der Gesamtzahl äquivalenter Grammionen sind, die an der Kathode erscheinen.

Von Schraders Beobachtungen über Lösungen von Jodkalium und Kaliumchlorid wurde gezeigt, dass sie ebenfalls wohl verträglich, wenn auch nicht beweiskräftig sind für die Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses, die Gesamtzahl der sich ausscheidenden Grammionen und des Leitungsvermögens.

Schraders Beobachtungen endlich über Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat haben sich als unverträglich mit der Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses, der Gesamtmenge der ausgeschiedenen Ionen und des Leitungsvermögens bewiesen, und zwar wenn man annimmt, dass die Lösungen zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten. Aber von Differenzen zwischen den beobachteten und den auf Grund obiger Annahme berechneten Werten ist erwiesen worden, dass man imstande ist, sowohl ihr Vorzeichen und ihre relative Grösse durch die Annahme zu erklaren, dass das saure Kupfersalz in der Lösung vorhanden ist.

FORTSCHRITTE IN DER ENTWICKELUNG DER SEKUNDÄRBATTERIEN IN DEN LETZTEN 25 JAHREN.

Erwartungen, die wiederholt auf das Aeusserste gesteigert, aber ebenso oft vereitelt wurden, voreilige und übertriebene Aussagen, Vermutungen, die man feierlich als Thatsachen hingestellt — auf der anderen Seite mühevolle Experimente, Beobachtung der geringsten Einzelheiten, welche sich aus einem langsamen, aber steten Fortschritt ergaben: das ist das Kennzeichen in der Entwicklung der Akkumulatoren in den letzten 25 Jahren.

Wie bekannt wurde die elektromotorische Kraft der aus Bleisuperoxyd bestehenden Elektroden von Schönbein (†838), de la Rive (1843) und Wheatstone (1843) entdeckt. Die Eigenschaft, welche sein verteiltes Blei besitzt, grosse Mengen Wasserstoff aufzunehmen, wurde von Linsteden (†854) bemerkt, während Gaston Planté mehr Wert legte auf systematische Experimente mit Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure, um den Sekundärstrom nutzbar zu machen, was zu dem allgemeinen Gebrauch dieses Metalls in den Akkumulatoren führte.

Obgleich Planté die ersten Ergebnisse seiner Studien schon im Jahre 1859 veröffentlichte, nahm er doch erst 20 Jahre später, während welcher Zeit die Verbesserungen der Dynamomaschinen die Erzeugung der Elektrizität so sehr viel leichter und billiger gemacht hatten, seine Arbeiten wieder auf und überraschte die elektrische Welt durch seine interessanten Untersuchungen.

Die elektrischen Eigenschaften der ursprünglichen Planté'schen Zellen waren ausgezeichnet und halten den Vergleich mit den meisten anderen Typen aus; nur war der Prozess zu langsam und kostspielig, um seine Anwendung für Handelszwecke zu gestatten.

Im Jahre 1880 fasste Faure den Gedanken, die Kosten zu verringern und die Kapazität zu vermehren, indem er Bleiplatten mit einer Schicht von Bleioxyden oder Salzen überzog, was ihre Bildung durch den elektrischen Strom beförderte; den Ueberzug hielt er dadurch fest, dass er die Elektroden in Pergamentpapier oder Filz einhüllte. Die schnelle Zerstörung der umhüllenden Materialien und die Bildung von Sulfat zwischen der Platte und ihrem Ueberzug führten jedoch zur Auflösung des wirksamen Materials und zu einem Kurzschluss der Zelle, Uebelstände, welche dadurch vermieden wurden, dass man dasselbe in Vertiefungen oder Zwischenräume in der Platte selbst legte. Diese Methode wurde von Sellon und Volckmar angegeben.

Die Faure-Sellon-Volckmar-Patente haben lange Zeit hindurch die Akkumulatorenindustrie beherrscht, und es kann gleichzeitig nicht oft genug hervorgehoben werden, dass die Beharrlichkeit und der Mut, welchen diese Pioniere der Wissenschaft nicht selten angesichts der entmutigenden Misserfolge, welche in einer neuen Industrie nur zu häufig eintreten, gezeigt haben, die Sympathie und das Lob jedes Einzelnen verdienen, der auch nur geringes Interesse für Sekundärbatterien zeigt.

Faures Erfindung wurde in gewissen Teilen mit unbegrenzter Begeisterung begrüsst. Es wurde als eine bemerkenswerte Thatsache hingestellt, dass 50 Zellen, welche einen Teil von mehreren Tonnen solcher Faure-Akkumulatoren bildeten, die für Amerika bestimmt waren und vollgeladen an Bord gebracht wurden, während der ganzen Reise zwei 8-kerzige Edisonlampen im Rauchsalon und gelegentlich einige andere Lampen im Maschinenraum gespeist haben. Herr Philippert gab, wie wir mit beifolgenden Ausführungen der „Electrical World“ entnehmen, bei einer allgemeinen Zusammenkunft der »Faure Electrical Accumulator Co.« seinen erhöhten Erwartungen in folgenden Worten kund: »Wir sehen in uns die einzigen Besitzer einer der grössten Erfindungen des Jahrhunderts. Der einzig praktische und sparsame Akkumulator ist der Faure-Sellon-Volckmar. Alles führt uns zu dem Glauben, dass dieser nicht wird übertroffen werden.«

Verbesserungen, welche aber, was den Planté-Akkumulator betrifft, hauptsächlich eine schnellere Herstellung beim Faure-Akkumulator und seinen Abarten, oder ein besseres Zusammenhalten des wirksamen Materials anstrebten, traten jetzt überall auf, aber viele von ihnen waren äusserst wertlos, und nur wenige gaben zu wichtigen und dauernden Fortschritten Anlass.

Wissenschaftliche Untersuchungen hielten Schritt mit praktischen Arbeiten und unterstützten dieselben. Eine der frühesten wissen-

schaftlichen Erörterungen haben wir in Professor Silvanus Thompsons Abhandlung »The Storage of Electricity«, welche im Jahre 1881 vor der »Society of Arts« vorgelesen wurde. Er giebt darin einen historischen Ueberblick, erklärt die chemischen Veränderungen während der Ladung und Entladung und giebt Andeutungen über die zukünftigen Anwendungen der Sekundärbatterien. Unter anderen wertvollen Beiträgen zu der Kenntnis und Chemie der Sekundärbatterien mögen diejenigen von Dr. Frankland, gelesen vor der »Royal Society«, und von F. Barker, bei dem Kongress der »American Association for the Advancement of Science« erwähnt sein. Gladstone und Tribe zollten der Rolle, welche das Bleisulfat bei der Ladung und Entladung spielt, besondere Aufmerksamkeit und sie kamen zu dem Urteil, dass dieses oft verwünschte Produkt, weit davon entfernt nachteilig zu sein, sogar absolut notwendig ist, um einen Akkumulator in Stand zu setzen, seine Ladung zu behalten.

Wahrscheinlich wurde die erste elektrische Lichtanlage in England, bei welcher Akkumulatoren einen wichtigen Anteil nahmen, gegen Ende des Jahres 1882 in den Geschäftsräumen der »Electrical Power Storage Company« in der Old Broad-Strasse eingerichtet, und ungefähr um dieselbe Zeit wurde das erste elektrische Boot in England von Akkumulatorenbatterien getrieben. Die »Electricity« trat zum ersten Mal vor die Oeffentlichkeit.

Phasenströme wurden oft zum Laden benutzt, und um ein Umkehren des Stromes zu verhüten, wurden selbstthätige Vorrichtungen in den Stromkreis eingeschaltet, welche ein Läutewerk in Thätigkeit setzten und auf diese Weise die Aufmerksamkeit des Wärters erweckten.

Bei den ersten Anfängen hegte man grosse Erwartungen bezüglich der Anwendung der Akkumulatoren zu Traktionszwecken und im Jahre 1883 wurden in England die ersten Versuche in Aston und Kew und auf dem Kontinent in Paris ausgeführt. Viele ähnliche Versuche wurden dann von Zeit zu Zeit in Europa sowohl als auch in den Vereinigten Staaten gemacht, und obgleich viele von ihnen vom technischen Standpunkte aus zufriedenstellend und nach glaubwürdigen Aussagen im Vergleich mit Pferdebetrieb sparsamer waren, bieten erst jetzt, d. i. 15 Jahre nach den ersten Experimenten die in der Herstellung der Akkumulatoren gemachten Fortschritte eine sichere Garantie zur Verwirklichung der solange aufgeschobenen Hoffnungen.

Inzwischen hat sich das Publikum eifrig dieser wunderbaren elektrischen Apparate bedient, und die »Electrical Power Storage Company« begann nicht nur den Bedarf zu decken, sondern bot sogar eine Garantie, in welcher folgendes dargethan ist: »Wenn der Akkumulator richtig behandelt wird, ist die effektive Abgabe 90%, von der aufgespeicherten elektrischen Energie. Wir mussten vorher mit einem weit geringeren Wirkungsgrad zufrieden sein."

Es wurden nun brauchbare Systeme erdacht, die Elektrizität an Hilfsstationen zu erzeugen und sie mit Hilfe von Akkumulatorenbatterien zu verteilen, und der von William Thomson im Jahre 1881 gemachten Angabe Folge leistend, redete Professor Ayrton in einem in der »London Institution« im Jahre 1883 gehaltenen Vortrag von einer Verteilung, bei welcher eine grosse Zahl Akkumulatoren hintereinander geschaltet von einem kleinen hochgespannten Strom geladen werden, während die Entladung in Sätzen mit niedrigerer Spannung erfolgt. Männer der Wissenschaft und praktische Ingenieure begannen den Sekundärbatterien für die Zukunft eine wichtige Rolle zuzuschreiben, und Dr. Wilhelm Siemens empfahl in einem Vortrage vor den Mitgliedern des Vereins der Zivilingenieure ihre Anwendung zu Strassenbahnen und Fahrzeugen anderer Art.

Nachdem Wasserkräfte der Elektrizität ihre Dienste leisten mussten, wurde eine elektrische Lichtanlage, von hydraulischen Kräften und Akkumulatoren getrieben, in der Stadt Nantua in Frankreich mit Erolg eingerichtet. Temporäre Lichtanlagen mit Akkumulatorenbetrieb traten in Erscheinung, so waren Batterien in Gebrauch bei einer Soirée in Guys Hospital und bei einer Besprechung im Anschluss an die Versammlung des »Iron and Steel Institute« in Middlesborough im Oktober 1883. Im Januar 1884 blendeten auf den Köpfen der Feeen in der »Drury Lane« Pantomime elektrische Lampen, die von kleinen tragbaren Batterien gespeist wurden, die Zuschauer.

Auch die elektrische Beleuchtung der Eisenbahnwagen wurde eingeführt. Die Züge zwischen Victoria und Brighton im Jahre 1882 und einige Jahre später die zwischen New York und Washington in den Vereinigten Staaten und in Deutschland zwischen Frankfurt und Fulda waren die ersten. Die Batterien wurden in dem Packwagen untergebracht, während bei den im Jahre 1885 auf der Lancashire und Yorkshire-Bahn ausgeführten Versuchen jeder Wagen seine

eigene Batterie hatte, damit das Licht weiter brennt, auch wenn der Zug reisst. Um die Mitte des Jahres 1883 machte man im Hauptpostamt Versuche mit Sekundärbatterien auf Telegraphenleitungen unter der Leitung des Chefingenieurs Preece, welche gute Resultate lieferten.

Folgende Stelle in einem Briefe, den Gaston Planté im Marz 1885 an seinen Freund schrieb, welcher eine seiner Batterieen in England verwendete, möge als interessant wiedergegeben werden. »Anstatt dass die Platten mit der Zeit schlecht werden (wie es mit denen der Fall ist, auf welche man kunstliche Schichten von Superoxyd gebracht hat), werden sie unter der elektrolytischen Einwirkung immer tiefer und tiefer von Peroxyd durchdrungen, welches sich mit den Platten vollstandig verbindet, ohne dass sie ihre Festigkeit einbüssen.« Eine zwölfjährige praktische Erfahrung hat die Richtigkeit von Plantés Meinung bestätigt.

Wahrend man bis dahin übertriebene Erwartungen auf die Sekundärbatterien hegte bezüglich ihrer Dauerhaftigkeit und Sparsamkeit bei Strassenbahnen, der Einfachheit ihrer Behandlung, und während bis dahin unbedeutende Versuche mit einem kühnen, glucklichen Schlage glanzende Erfolge zu erhaschen suchten, folgte jetzt zu Anfang des Jahres 1885 eine Periode geduldiger und ununterbrochener Arbeit, welche im grossen Ganzen einen stetigen Fortschritt zur Folge hatte, denn etwaige Misserfolge gaben nur erneuten Anlass zu weiteren Anstrengungen und führten schliesslich zu endgiltigen Erfolgen.

In der ganzen zivilisierten Welt verbreiteten sich jetzt häusliche Lichtanlagen, in denen Akkumulatoren eine wichtige Rolle spielten. Die »Edison Swan Company« in New York, welche früher eifrig gegen die Anwendung der Sekundärbatterien gewirkt hatte, empfahl nun ihre Annahme, und sechs Jahre spater wurde zu den Hauptstellen einer der »Edison-Stationen« in New York eine Akkumulatorenanlage hinzugefugt.

Die Akkumulatorenfabrikanten fuhlten die Wichtigkeit verbesserter mechanischer Konstruktionen, und es drangte sich ihnen namentlich die Notwendigkeit auf, solche Vorrichtungen zu treffen, welche einen Kurzschluss durch herabfallendes Material vermeiden, aber zugleich die entgegengesetzten polaren Elektroden gesondert haben. Auf diese Weise wurde von vielen grossen Fabriken praktischere Anordnungen erzielt. Zur selben Zeit wurde auch das spezifische Gewicht des Elektrolyts allgemeiner gewürdigt als ein Merkmal, ob die Zelle in geladenem oder entladenem Zustande sich befindet. (Schluss folgt).

REFERATE.

Gewinnung von Phosphor mit Hilfe des elektrischen Stromes. (Elt. Rdsch 1900. 77.)

Sämtlichen bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus phosphorsäurehaltigen Materialien mittels des elektrischen Stromes haftet der Mangel an, dass dieselben operationsweise ausgeführt werden müssen, d. h. dass die Zersetzungsgefässe nach jeder Operation von den dabei sich ergebenden Rückständen befreit und dann mit neuem Zersetzungsmaterial beschickt werden müssen. So setzen Parker, Robinson & Readmann rohe oder mit Schwefelsaure aufgeschlossene Phosphate mit Sand und Kohle gemengt dem elektrischen Strome aus und gewinnen auf diese Weise Phosphor, aber sie müssen nach jeder Operation die Kalkschlaken aus dem Zersetzungsgefäss entfernen.

Das vorliegende Verfahren von L. Dill bezweckt, die Darstellung des Phosphor kontinuierlich zu gestalten, derart, dass stets in dem Zersetzungsgefässe nur neue Mengen Zersetzungsmaterial nachgefullt werden, und die Darstellung des Phosphors somit in permanentem Betrieb erhalten werden kann. Als Ausgangsmaterial wird freie Phosphorsäure benutzt und derselben zur Erhöhung der Leitfähigkeit und zur Unterstützung des chemischen Vorganges Holzkohle oder Koks zugefügt. Beide Substanzen, Phosphorsaure und Kohle, hinterlassen bei der Elektrolyse keinen oder nur minimalen Rückstand. Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den früheren, sind Arbeits-, Wärme-, Kraft- und Materialersparnis, sowie bessere Ausbeute und ungefährlicheres Arbeiten.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich besonderer Zersetzungsapparate, wie ein solcher in schematischer Ausführung in nebenstehender Figur dargestellt ist. In derselben bezeichnen die beigesetzten Buchstaben folgende Bestandteile des Apparates: H ein Handrad zur Stromregulierung, C das Elektrolysiergefäss, bestehend aus einem Thonzylinder mit Deckel und der

Kohlenelektrode K_2 als Boden und E die Einfüllöffnung. Die Stärke und die Spannung des anzuwendenden Stromes sind nicht bestimmt, sondern beide hängen immer von der Grösse der zur Verwendung kommenden Apparate und der Anordnung der Elektroden ab.

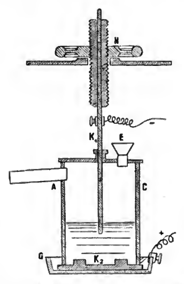


Fig. 30. Schematische Darstellung eines Zersetzungsapparates bei der Gewinnung von Phosphor mit Hilfe des elektrischen Stromes.

Zur Erläuterung des Verfahrens sei folgendes Beispiel vorgeführt. Man konzentriert Phosphorsäure auf etwa 60 bis 70° B, vermischt dieselbe in heissem Zustande mit grobem Kohlenpulver, und zwar etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ des Gewichtes der Phosphorsäure, füllt sie durch die Einfüllöffnung warm in das Elektrolysiergefäss ein, in welcher sie mit Hilfe der Kohlenelektroden K_1 und K_2 der Elektrolyse unterworfen wird. Hierbei wird vorteilhaft mit einer Spannung von 120 Volt und einer Stromstärke von 80 bis 150 Ampère gearbeitet. Sobald der grösste Teil der Phosphorsäure zersetzt ist, unterbricht man für kurze Zeit den Strom und füllt den Apparat aufs Neue mit Phosphorsäure. Der Apparat bleibt hierbei wie er ist, braucht also nicht auseinandergenommen und nicht entleert zu werden. Gerade hierdurch unterscheidet sich das vorliegende Verfahren wesentlich und vorteilhaft von den bisher üblichen Verfahren.

Eine Akkumulatorenbatterie unter Wasser.
L'éclairage électrique. 1900. 8.

Während der grossen Ueberschwemmungen, die grosse Verheerungen in Baiern anrichteten und unter denen ganz besonders die Hauptstadt München zu leiden hatte, wurde auch das städtische Elektrizitätswerk, das sich auf einer in der Isar gelegenen Insel befindet, überflutet. Die Akkumulatorenbatterieen, die sich im Untergeschoss des Gebaudes befinden, wurden zuerst von den Fluten erreicht, und am 13. September v. J. mittags stand das Wasser bereits bis zum Rande der Gefasse der für den Tramwaybetrieb dienenden Pufferbatterie. Das Wasser stieg weiter, und um 2 Uhr nachmittags war sowohl die Pufferbatterie, als auch die grosse, für die städtische Beleuchtung dienende Akkumulatorenbatterie vollständig von Wasser bedeckt. Da mittlerweile auch der Tramwayverkehr eingestellt werden musste, wurde die Pufferbatterie ausgeschaltet. Man wollte das Gleiche mit der Beleuchtungsbatterie vornehmen, als man die Wahrnehmung machte, dass die Schwungräder der Dampfmaschinen, ausgenommen zwei, zur Hälfte im Wasser standen, daher an eine Betriebsaufnahme nicht gut zu denken war. Nichtsdestoweniger fand man es für unerlässlich, die elektrische Beleuchtung wenigstens in den Hauptstrassen aufrecht zu erhalten. Man versuchte daher, die unter Wasser stehende Beleuchtungsbatterie auf das Stadtnetz zu schalten, ein Versuch, der vom vollsten Erfolg gekrönt war.

Diese Batterie, für eine Kapazität von 6000 Ampèrestunden bei einem Entladestrom von 600 Ampère konstruiert, gab diese Nacht ungefähr 4500 Ampèrestunden in das Beleuchtungsnetz ab, während sich der Rest durch Entladung in das Wasser verlor. Ermutigt durch diesen günstigen Erfolg, wurde die immer noch im Wasser befindliche Batterie anderen Tages geladen und die folgende Nacht mit demselben Ergebnisse abermals entladen. — Endlich am 15. September, um 5 Uhr abends, war das Wasser so weit gefallen, dass man in den Akkumulatorenraum dringen konnte. Die Untersuchung über die Dichte der Säure ergab, dass dieselbe von 22° B. vor der Ueberschwemmung nur auf 20° B. gesunken war, daher also fast keine Diffusion stattgehabt hatte. Ausser einer etwa 5 mm starken Schlammablagerung auf den oberen Teilen der Platten, der Verbindungen und den Rändern der Zellenkästen hatte die Ueberschwemmung keine nennenswerten Spuren zurückgelassen. Man glaubte anfangs, dass man die Säure werde durch eine frische ersetzen müssen, was bedeutende Kosten verursacht hätte, da die Batterie 62 000 l Flüssigkeit enthalt; die vorgenommene Analyse zeigte jedoch, dass eine Auswechslung derselben nicht nötig sei.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen. — Octavius March in London. D. R. P. 106717.

Bei der Elektrolyse von Salzlösungen war es in den Fällen, wo über dem Diaphragma eine als Kathode dienende Quecksilberschicht ruht, bisher nicht möglich, ein aus Fasermaterial bestehendes Diaphragma anzuwenden, da, wenn ein solches durch den Elektrolyten teilweise zerstört war, das Quecksilber in die elektrolytische Zelle lief und diese unbrauchbar machte.

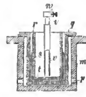


Fig. 31.

Diesen Uebelstand beseitigt der angegebene Kathodentopf; er besteht aus drei leicht auswechselbaren Behältern *m q r*. Der äussere *m* hat eine Anzahl seitlicher Löcher *p*, am dem Elektrolyten freien Zutritt zum Diaphragma zu gewähren. Andererseits wird durch diese Vorrichtung erreicht, dass sich das Quecksilber, wenn das zwischen den beiden inneren Behältern eingespannte Fasermaterial *s* zerrissen ist, auf dem Boden von *m* ansammelt.

Um einen guten Kontakt zwischen der Leitung und dem Quecksilber herzustellen, wird eine perforierte Kupferscheibe *t* von demselben Durchmesser, wie der äussere Durchmesser der Muffe *r*, an dem Boden dieser Muffe angeordnet, ehe diese mit Stoff bespannt wird. Diese Kupferplatte erhält eine leitende Stange *v*, die an der Scheibe befestigt wird und in eine Klemme *w* endigt. Die Stange ist mit isolierendem Material bekleidet. Es kann jedoch auch jede andere geeignete Vorrichtung zur Herstellung des Kontaktes angewendet werden.

Einrichtung zur Spannungsregelung in Kraftanlagen mit Sammlerbatterie und Zusatzmaschine. — Union Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin. D. R. P. 107070.

Zur Regelung der Spannung des erzeugten Stromes nach dem Betriebs- oder Verbrauchsstrom in elektrischen Kraftanlagen mit in Serie zur Sammlerbatterie geschalteter Zusatzmaschine werden regelbare Widerstände in die Feldwickelungen der Zusatz- und der Hauptmaschine eingeschaltet, welche von einer oder mehreren gemeinsamen durch den Betriebsstrom geregelten elektromagnetischen Dreh- oder Zugvorrichtungen eingestellt werden.

Trockenelement, welches als Leydener Flasche benutzt werden kann. — Eugen Folkmar in Berlin. D. R. P. 107097.

Die das Gefäss des Trockenelements bildende Zinkelektrode ist von einem weiteren Mantel aus Metall umgeben und von diesem durch eine Zwischenschicht aus isolierendem Stoffe getrennt. Letzterer bildet das Dielektrikum des Kondensators, während die metallische Umhüllung und die Metallseite des Elements die äussere und innere metallische Belegung desselben darstellen.

Verwendung der beim Betriebe von Zweiflüssigkeitsbatterien entstehenden Gase zur Anreicherung bezw. Fertigstellung der Depolarisationsflüssigkeit. — Walter Rowbotham in London. D. R. P. 107235.

Die im geschlossenen Arbeitsraum der Batterie sich bildenden Gase werden durch den hier entstehenden Ueberdruck in den die Depolarisationsflüssigkeit enthaltenden Vorratsbehälter gedrückt. Letzterer kann in zwei Abteile geteilt sein, die durch ein Ventil mit einander verbunden sind. Der grössere Abteil wird mit der unfertigen, erst durch Absorption der Abzugsgase die richtige Zusammensetzung erhaltenden Depolarisationsflüssigkeit gefüllt. In diesen treten die Gase ein und reichern die Depolarisationsflüssigkeit an. Letztere tritt dann durch das Ventil in den kleineren Abteil über und strömt von hier in die Batterie.

Verfahren zum Versilbern von Eisen und Eisenlegierungen, insbesondere Ferronikel, Nickelstahl und dergl. — Société anonyme „Le Ferro-Nickel" in Paris. D. R. P. 107248.

Die Gegenstände werden zunächst nach sorgfältiger Reinigung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid behandelt, dann mit einer Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen. Dann bleiben sie einige Stunden in einer Lösung von Silbernitrat, worauf sie nach raschem Durchziehen durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf elektrolytischem Wege versilbert werden.

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen. O. Krüger & Co. in Berlin. D. R. P. 107921.

Das Verfahren, Metalle aus Lösungen niederzuschlagen, ist hauptsächlich zur Herstellung von Sammlerplatten bestimmt. Es soll auf Bleiblech ein poroskrystallinischer Niederschlag erzeugt werden, dessen Festigkeit nach Erfordernis geregelt werden kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, dass in der Zentrifuge aus einer Lösung auf chemischem oder elektrolytischem Wege schwammiges Blei auf die durch Bleiblech gebildete Wandung des Zentrifugentroges niedergeschlagen wird. Durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge hat man es hierbei in der Hand, die Ablagerung mehr oder weniger fest werden zu lassen. Zweckmässig lässt man die Dichtigkeit der Platte sich von innen nach aussen allmählich ändern, indem der Zentrifugengang verlangsamt bezw. beschleunigt wird.

Vorrichtung zur Galvanisierung kleiner Gegenstände. Ernst Paul in Aachen. D. R. P. 108028.

Die Waren befinden sich in einem unten und oben offenen, durch Zwischenräume in einzelne Fächer eingeteilten Behälter auf mit dem negativen Pol in Verbindung stehenden, am besten wellenförmigen Unterlagen und werden durch einen hin- und hergehenden Rechen in Bewegung gehalten. Die Anoden sind in Plattenform ober- und unterhalb des Behälters verstellbar angeordnet. Behälter nebst Zubehör und Inhalt werden in einen den Elektrolyten enthaltenden Behälter eingesetzt.

Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Condensator. — Charles Pollack in Frankfurt a. M. — D. R. P. 107435.

Der Elektrolyt enthält Alkali in einem neutralen oder sauren Salz der Phosphorsäuren oder der organischen Säuren der Fett- bezw. aromatischen Reihe, mit der Massgabe, dass in den organischen Säuren zwei oder mehrere Carboxylgruppen oder auch neben einer oder mehreren Carboxylgruppen eine oder mehrere Oxy-, Keton- oder Aldehydgruppen sich befinden.

Verfahren zur Herstellung von Bürsten für elektrische Maschinen. — Carl Endruweit in Berlin. — D. R. P. 107444.

Sogenanntes Metallpapier wird in seiner nicht metallischen Schicht mit einer den Zusammenhang befördernden und zur Kohlebildung geeigneten Flüssigkeit getränkt und dann durch einen Glühprozess bei trockener Hitze verkohlt und in Bürstenform gebracht.

Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — F. Stormer in Christiania. — D. R. P. 107503.

Ueber der Anode A sind mehrere, durch abwechselnd an der einen und dann an der anderen Seite angebrachte Oeffnungen O mit einander kommunizierende umgekehrte Kästen $K\ K^1\ K^2$ angeordnet, die zur vollkommenen Vereinigung der ausgeschiedenen Chlorbläschen durch die wiederholte Attraktion von den unter den Decken der Kästen sich bildenden grossen Gasoberflächen dienen. Hierdurch wird vermieden, dass das bei Anwendung starker Ströme in ausserordentlich

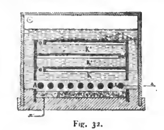


Fig. 32.

feinen Bläschen in der Flüssigkeit sich verteilende Gas nach der Quecksilberkathode B gelangt und dadurch die Ausbeute an Alkali verringert.

Elektrischer Stromunterbrecher. — Hermann Th. Simon in Göttingen. — D. R. P. 107470.

In den Stromkreis ist ein Flüssigkeitswiderstand mit grossen Elektroden eingeschaltet, dessen im Uebrigen grosser Querschnitt an einer oder mehreren Stellen zwischen den beiden Elektroden schroff auf einen kleinen Querschnitt verengt ist.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kahlbaum, Georges W. A., and Darbishire, Francis V. The Letters of Faraday and Schoenbein 1836—1862. With notes, comments and references to contemporary letters. Basel, Benno Schwabe, 1899.

Der Briefwechsel Faradays und Schoenbeins führt uns in eine der interessantesten Entwickelungsepochen der Chemie zurück. Eine Veröffentlichung elektrochemischer Natur war die Ursache, dass Schoenbein am 17. Mai 1836 sich an Faraday wandte, der ja damals als der bedeutendste aller lebenden Elektriker galt, und mit Recht. Aus diesem ersten Briefe entwickelte sich dann mit der Zeit ein ausgedehnter Briefwechsel über die verschiedensten Dinge, der bis zum Jahre 1862 fortgesetzt wurde, und der uns einen interessanten Einblick in das Geistesleben, insbesondere Schoenbeins, eröffnet, welcher sich von Faraday stets neue Inspirationen holte. Dieselben bieten insofern einen wichtigen Beitrag zur Geschichte der Elektrochemie, als manche elektrochemische Probleme eine ausführliche Darstellung finden. Eigentümlich mutet uns in diesen Briefen das Englisch Schoenbeins an, und wir sind überzeugt, dass sie nicht nur aus diesem Grunde dem Lesenden einen Genuss bereiten werden.

Wietz, H. u. C. Erfurth. Hilfsbuch für Elektropraktiker. Mit 281 Fig. Leipzig. Verlag von Hachmeister & Thal. 1900.

Das vorliegende Hilfsbuch enthält in kompendiöser Darstellung alle für die Elektrotechniker wichtigen Daten sowohl für die Anlagen wie für die Konstruktion von Maschinen, Revision von Betrieben u. s. w. Der Text ist durch zahlreiche Abbildungen unterstützt, und es kann dieses Werkchen um seines praktischen und ausführlichen Inhalts willen als ein brauchbares Handbuch bezeichnet werden.

Wüllner, Adolf. Experimental-Physik. 5. vielfach umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit 300 in den Text gedruckten Abbildungen und Figuren und 4 lithographischen Tafeln. Leipzig, Druck und Verlag von B. G. Teubner.

Der 4. Band des grossen Werkes über die Experimental-Physik von Wüllner liegt nun vor. Wir haben eingehend bei früherer Gelegenheit (s. diese Zeitschrift I, 231; V, 64; VI, 109;) auf die vielfachen Vorzüge des vorliegenden Werkes aufmerksam gemacht und freuen uns, konstatieren zu können, dass der nunmehr vollendete 4. Band sich seinen Vorgängern in jeder Hinsicht würdig anschliesst. Derselbe behandelt das wichtige Gebiet der Lehre von der Strahlung, und zwar sind zunächst die Erscheinungen der Ausbreitung und Wahrnehmung des Lichtes behandelt, also die ungestörte und die gestörte Ausbreitung des Lichtes, sowie die Wahrnehmung desselben. Der 2. Abschnitt des Werkes behandelt die theoretische Optik, und zwar die Interferenz und Beugung, die Polarisation, die Doppelbrechung und die Interferenz des polarisierten Lichtes. Alle Gesetze finden in dem Werke ihre eingehende mathematische und experimentelle Begründung. Zahlreiche schematische Zeichnungen sowie Ansichten von Apparaten kommen dem Verständnis zu Hilfe, und ein ausführlicher Index erleichtert das Aufsuchen gewünschter Stellen. Es ist eigentlich unnötig, dem in jeder Beziehung klassischen Werke noch eine weitere Empfehlung mit auf den Weg zu geben.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen:

Kl. 12. H. 21532. Verfahren zur Wiederanreicherung erschöpfter Elektrolyte mit Salz bei der Elektrolyse von Salzlösungen. — James Hargreaves, Farnworthwidnes, Lancaster, England, Vertreter: C. Feblert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 12. H. 21532. Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. — James Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England; Vertreter: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. R. 13437. Hitzdrahtmessgerät. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21. R. 13576. Sammlerelektrode mit aus nicht leitendem Stoff hergestellten Masseträger. — Albert Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21. A. 6715. Herstellung von Sammlerelektroden. — Akkumulatoren-Werke System Pollack Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 253.

Erteilungen:

Kl. 21. 111230. Masseträger für Sammlerelektroden. — Dr. R. von Grätzel, Köpenick.

Kl. 21. 111264. Sammlerelektrode aus übereinanderliegenden Blechstreifen. — Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Dresden, Rosenstr. 105/107.

Kl. 21. 111318. Isolationskörper aus Porzellan, Thon oder Glas mit Ueberzug aus Hart- oder Weichgummi. — Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg, Meyerstrasse 60.

Kl. 21. 111404. Ueberzug für den gleichseitig zur Stromableitung dienenden Masseträger von Sammlerelektroden. v. d. Poppenburgs Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co., Hamburg, Fehlandstr. 19.

Kl. 21. 111405. Isolationsplatte für Sammlerelektroden. — O. Behrend, Frankfurt a. M.

Kl. 21. 111406. Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien. — W. A. Th. Müller, Adalbertstr 60, u. A. Krüger, Lützowstr. 31, Berlin.

Kl. 21. 111407. Galvanisches Element mit nur einer Flüssigkeit. — L. Guitard u. E. H. Roch, Paris; Vertreter: C. H. Knoop, Dresden.

Kl. 12. 111574. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Dr. v. Steirer, Kol. Grunewald b. Berlin, Boothstr. 13.

Kl. 21. 111575. Sammlerelektrode. — D. Tommasi, Paris; Vertreter: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. 111576. Isolationsplatte für die Elektroden elektrischer Sammlerbatterien. — E. L. Lohdell, Chicago; Vertreter: Carl O. Lange, Hamburg.

Kl. 21. 111734. Elektrische Sammelbatterie. — R. Goldstein, Berlin, Chausseestr. 1.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 131639. Einsatzstern mit dreieckigem Querschnitt für galvanische Elemente. Elektrischer Gasfernzünder G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21. 131335. Umlegbarer Steckkontakt mit durch eine biegsame Hülse geschütztem Gelenk. Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft Dresden.

Kl. 21. 132156. Polverbindung für Akkumulatorplatten mit schraub- bezw. in der Höhe einstellbarem federndem Konus. Watt, Akkumulatorenwerke Zehdenick.

Kl. 21. 132157. Polverbindung für Akkumulatorplatten mit ineinander greifenden konischen Flächen. Watt, Akkumulatorenwerke, Zehdenick.

Kl. 21. 132158. Verbindung von Akkumulatorplatten mittelst Gummistöpsel und Stäbe aus isolierendem säurefestem Material. Watt, Akkumulatorenwerke, Zehdenick.

Kl. 21 132436. Galvanisches Element, bei welchem durch Luftdruck die Elektrolyte aus einem Vorratshehälter in das Batteriegefäss gepresst werden. »Hellas Aktiengesellschaft für automatische Sonnenschutzvorrichtungen, Berlin

---

BRIEFKASTEN.

W. R. Charlottenburg. Bei elektrischen Sammlern mit mechanisch eingebrachtem aktivem Material, wie Bleiglätte, Mennige, pulverisiertes Blei mit oder ohne irgend welche andere Beimischung, ist durch eine Reihe bekannter Ausführungen das Bestreben hervorgetreten, die Form des Trägers so zu gestalten, dass die in demselben eingebettete Masse möglichst festgehalten und an dem Herausfallen behindert wird. Zu diesem Zweck sind auch dünne Platten aus nicht leitendem Material auf den Oberflächen der Platte befestigt worden. Die Aufgabe, gelochte Platten auf den Elektroden zu befestigen, ist in verschiedener Art gelöst worden; entweder hat man die Deckplatten um die Elektrodenplatten umgefaltet und durch die zwischen den Elektroden befindlichen Isolierstäbe einfach festgehalten oder, sofern sie aus Metall waren, zusammengelötet, durch einen Kitt verbunden oder es sind solche Platten durch Aufnietung auf dem Träger befestigt.

Eine neue Einrichtung der betreffenden Akkumulatorenfabrik betrifft ein Verfahren, derartige Bleche auf der Oberfläche der Elektroden zu befestigen, welches gegenüber den bisher bekannten Methoden den Vorzug solider Befestigung auf der Oberfläche und Billigkeit des Verfahrens voraus hat. Dieses Verfahren besteht darin, dass die zu befestigende Platte in entsprechender Grösse abgeschnitten und in die Giessform, in welcher das »Gitter« erzeugt werden soll, so eingelegt wird, dass beim Giessen des Gitters durch Durchlaufen des Bleies durch die Oeffnungen des aufgelegten Bleibleches eine Vernietung auf dem gegossenen Bleigitter eintritt. Nach diesem Verfahren wird nur je auf einer Seite der Platte ein wie angegeben beschaffenes Bleiblech angenietet. In solchen Fällen, in welchen die Platte mit ihrer nicht mit Bleiblech versehenen Seite später fest an der Wand des Sammelgefässes anliegt, kann sie als sogenannte halbe Platte oder Endplatte ohne weiteres Verwendung finden. Anderenfalls werden zwei solche Platten zu einer Platte, die die Masse im Innern einschliesst, zusammengenietet oder auf anderem Wege zusammengehalten und zu einem Ganzen verbunden.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 4. 1. Juli 1900.

ÜBER DIE LEITFÄHIGKEIT, SPEZIFISCHES GEWICHT UND OBERFLÄCHENSPANNUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN, DIE KALIUMCHLORID UND KALIUMSULFAT ENTHALTEN.

Von *J. Barnes.*

Es ist bereits früher die Möglichkeit gezeigt worden, mit Hilfe der Dissoziationstheorie elektrolytischer Leitung die Leitungsfähigkeit und andere physikalische Eigenschaften einer Lösung, die zwei[1]) Chloride oder zwei[2]) Sulfate enthalten, vorauszusagen mit Daten, die Leitungsfähigkeit und die anderen physikalischen Eigenschaften betreffend, erhalten durch Beobachtungen an einfachen Lösungen dieser Salze.

Auf Professor Mac Gregors Anregung hin habe ich die in diesem Aufsatz beschriebenen Experimente ausgeführt zwecks Bestätigung dieser Möglichkeit für eine Lösung, die ein Chlorid und ein Sulfat mit einem gewöhnlichen Kathion enthält.

Die gewählten Elektrolyten waren Kaliumchlorid und -sulfat. Die Beobachtungen über Leitungsfähigkeit und spezifisches Gewicht wurden vom Verfasser gemacht, während Rother's[3]) Beobachtungen über Oberflächenspannung verwendet wurden.

Apparate und Methoden. — Chemische Analyse.

Die Salze waren chemisch rein, 2 mal umkrystallisiert und frei von Eisen oder Natron. Zur Prüfung auf Eisen wurde Schwefelcyanammonium, zu der auf Natron die Flammenreaktion verwendet. Das zur Herstellung der Lösung gebrauchte Wasser war gereinigt worden, indem gewöhnliches destilliertes Wasser mit etlichen Gramm Bariumhydroxyd in einem verzinnten Kupferkessel gekocht und in einem Schlangenkühler aus Blockzinn kondensiert wurde. Die zuerst übergegangene Menge von ca. 200 ccm wurde jeweils weggegossen. Das so gereinigte Wasser hatte bei 78° C. eine Leitungsfähigkeit von $0{,}95 \times 10^{-6}$ bis $1{,}03 \times 10^{-6}$, ausgedrückt in Kohlrausch's[4]) neuen Einheiten ($Ohm^{-1}\ cm^{1}$).

[1]) Mc, Intosh, Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 120, 1895—6.

Mc. Kay, Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 321, 1897—8.

[2]) Archibald, Trans. N. S. Inst. Sci., 9, pp. 291, 307, 335.

[3]) Wied. Ann. 21, 576, 1884.

[4]) Kohlrausch u. Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte, 1898. p. 1.

Der Gehalt an Kaliumchlorid in der Lösung wurde volumetrisch nach Mohr's Methode bestimmt.

Zwei Lösungen von K Cl, ungefähr $^1/_{10}$-normal, wurden durch direktes Abwägen des reinen geschmolzenen Salzes hergestellt. Diese wurden zur Darstellung von Normal — $AgNO_3$ — Lösung verwendet. Schwächere Silberlösungen wurden aus dieser Normallösung durch entsprechende Verdünnung erhalten. Als Indikator diente neutrales chromsaures Kalium. Folgende Resultate werden zeigen, mit welcher Genauigkeit diese Titrationsmethode arbeiten lässt:

1. 1 ccm Lösung enthält	0,02444
2. " " "	0,02445
3. " " "	0,02448
Mittel	0,024457

Auf diese Weise können, wie es scheint, Resultate erzielt werden, welche vom Mittelwert ungefähr 0,1 % differieren. Der Gehalt an Kaliumsulfat in der Lösung wurde gewichtsanalytisch durch Fällung mit Chlorbarium festgestellt. In diesem Falle wurden Resultate gefunden, die ungefähr 0,1 % vom Mittelwert abweichen, wie folgende Beispiele zeigen:

1. 1 ccm Lösung enthält	0,05229
2. " " "	0,05238
3. " " "	0,05235
Mittel	0,05234

Die in den obigen Analysen gebrauchten Büretten und Pipetten wurden mittelst abgewogener Mengen gereinigten destillierten Wassers calibriert. Die Büretten fassten 50 ccm und waren in $^1/_{10}$-ccm eingeteilt. Mittelst des Erdmann'schen Schwimmers konnte man bis $^1/_{10}$ ccm ablesen. Die Pipetten wurden alle, so weit als möglich, in gleicher Weise angewandt und erforderten zum Ausfliessen nicht weniger als vierzig Sekunden. Zwei Flaschen zu 1 resp. $^1/_2$ Liter waren die einzigen gebrauchten. Sie waren durchbei 18° C abgewogenes Wasser calibriert.

Messung des spezifischen Gewichts.

Die spezifischen Gewichtsbestimmungen wurden mit einem Pyknometer von Ostwald - Sprengel'scher Form, ungefähr 22 ccm fassend, ausgeführt. Alle Beobachtungen wurden bei 18° C. gemacht. Um diese Temperatur zu erzielen, war es nötig, das Pyknometer, nachdem es mit Lösung bei ungefähr dieser Temperatur gefüllt war, in ein unten beschriebenes Bad zu stellen, welches die Temperatur bei 18° auf eine beträchtliche Zeit aufrecht hielt. Nachdem es 15 Minuten oder länger im Bade verblieb, wurde der Meniskus auf die Marke eingestellt. Wenn der Meniskus nun auf einige Minuten stehen blieb, wurde das Pyknometer herausgenommen, sorgfältig gereinigt und getrocknet und dann gewogen. Die Barometer und Thermometerablesungen im Gleichgewichtszustand wurden genommen, wobei die Luft vermittelst Calciumchlorid möglichst trocken gehalten wurde, und Korrekturen für den Auftrieb der Luft angewendet. Nach dieser Methode wurden bei einer gewissen Lösung von Kaliumchlorid für das spezifische Gewicht folgende Werte gefunden:

1.	1,04455
2.	1,04458
3.	1,04449
4.	1,04450
Mittel	1,04453

So konnten Resultate, welche ungefähr 5 in der 5. Dezimalstelle vom Mittelwert differierten, erlangt werden.

Messung der Leitfähigkeit.

Es wurde die von Kohlrausch angegebene Methode mit Wechselstrom und Telephon verwendet.

Die Wheatstone'sche Brücke bestand aus 4 Widerstandsspulen, bis auf $^1/_{50}$ % korrigierbar und einem Platinoid-Brücken-Draht, gewunden um eine Marmortrommel. Diese Brücke hatte einen Widerstand von ungefähr 0,9 Ohm und war in 1000 Teile geteilt, die mit dem Auge in Zehntel geteilt werden konnten. Sie wurde vor und nach der Benutzung geaicht, indem nach der Methode von Strouhal und Barus[1]) 10 Deutschsilberdrähte von gleicher Länge, mit den Enden fest an starken Kupferdraht gelötet, gebraucht wurden. Die Korrekturen wurden entworfen und eine schwache Kurve durch die Punkte gezogen, und so konnten unmittelbare Ablesungen korrigiert werden. Die grösste gefundene Korrektur betrug 1,2 Teile. Die verwendete kleine Induktionsspule hatte einen sehr schnellen Vibrator und wurde in einem besonderen Raum gehalten, so dass sein Getöse nicht die Klarheit des Minimaltons des Telephons unterbrechen konnte.

Mit dieser Vorrichtung konnte der Minimalpunkt bis 0,3 eines Teiles bestimmt werden, entsprechend einem Fehler von 0,12 % in der Bestimmung des Widerstandes im Mittelpunkte der Brücke und 0,16 % in dem Punkte, der von dem bei

[1]) Wied. Ann., 10, 326, 1880.

den Experimenten verwendeten Mittelpunkt am weitesten entfernt ist.

Elektrolytische Zelle.

Die Zelle, in welche die Lösungen zur Bestimmung des Widerstandes gebracht wurden, war nach Arrhenius gebaut, ein tiefer, zylindrischer Kessel von 3 cm Durchmesser und 14 cm Tiefe. Die Elektroden waren aus starkem Platin, mit den Glasröhren durch schweren Platindraht fest verbunden. Nachdem diese Elektroden mit Alkohol und einer starken Lösung von Aetznatron gut gereinigt wurden, wurden sie in einer Lösung von Platinchlorid und essigsaurem Blei platinisiert. Wenn die Elektroden einen guten Beschlag von Platinschwärze empfangen hatten, wurden sie wieder herausgenommen und gut in heissem Wasser gewaschen.

Gut isolierte, starke Kupferdrähte verbanden diese Zelle mit der Wheatstoneschen Brücke. Sie hatten 0,023 Ohm Widerstand. Diese Drähte und auch diejenigen zwischen der Induktionsspule und der Weatstone'schen Brücke wurden parallel gezogen und hintereinander geschlossen, um irgend welche Einwirkungen seitens der Selbstinduktion zu vermindern.

Reduktionsfaktor.

Die Kapazität der elektrolytischen Zelle wurde erhalten durch Gegenüberstellung der Leitungsfähigkeiten und Konzentrationen. Kohlrausch's[1]) Werte der Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen desselben Salzes wurden zur gleichen Skala auf demselben entworfen.

Das Verhältnis zweier Leitfähigkeiten derselben Konzentration giebt den Faktor, durch welchen die beobachteten Werte auf den von Kohlrausch beobachteten normalen zurückgeführt werden. Dieses Verhältnis ergab sich in der Praxis als das gleiche für beide Elektrolyten und beide zusammen ganz konstant durch meine Verdünnungsreihe.

Bad.

Da die Leitfähigkeit einer Lösung sich mit der Temperatur ändert, war ein Bad nötig, dessen Temperatur für eine zur Messung genügend lange Zeit konstant gehalten werden konnte. Kondenswasser, ständig in Bewegung gehalten durch einen mittelst eines kleinen hydraulischen Motors getriebenen Rührer, gab ein vorzügliches Bad. Ein Thermostat wurde nicht nötig befunden, denn da die Temperatur des Zimmers im allgemeinen nah an 18° C. war, konnte sich die Temperatur des Bades in dreissig Minuten nicht $^{1}/_{50}$ eines Grades ändern. Am Thermometer, das in Fünfzigstel eingeteilt war, konnte man leicht bis $^{1}/_{100}$ eines Grades ablesen.

Die Korrektur dieses Thermometers war an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin bestimmt worden.

Alle Lösungen konnten mindestens 10 Minuten im Bad verbleiben, bevor Beobachtungen gemacht wurden. Nach einigen Minuten wurde eine andere Beobachtung des Widerstandes abgenommen. Dies geschah, um sich zu versichern, dass die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hatte.

Bereitung der einfachen Lösungen.

Die angenomme Methode war, einige Lösungen verschiedener Konzentrationen jedes Salzes herzustellen. Diese Lösungen wurden sorgfältig analysiert. 75 ccm einer Lösung wurden in die elektrolytische Zelle eingeführt und nach und nach darin Verdünnungen erzeugt durch Herausnahme eines gewissen Volumens und Hinzufügen eines gleichen Volumens Wasser von 18° C. Dieser Prozess wurde weitergeführt, bis die erreichte Verdünnung die der nächsten früher bergestellten Lösung war, worauf die neue eingeführt und der gleiche Prozess wiederholt wurde. Nachdem jede Lösung 2 Verdünnungen erfahren hatte, wurde das erreichte Volumen untersucht, so dass das Resultat als Kontrolle für die herausgerechnete Stärke der Lösung in der Zelle dienen konnten.

Bereitung der Lösungsmischungen.

Einfache Lösungen jedes Elektrolyten wurden hergestellt und analysiert. Diese wurden im Bade zurückgehalten, bis sie die Temperatur von 18° C. angenommen hatten, wenn 50 ccm jeder Lösung zusammengethan und die beiden gemischt waren. Die verwendete 50 ccm-Pipette wurde vor dem Wiedermischen mit einem Teil der Lösung durch und durch ausgewaschen.

Beobachtungen der Resultate von Leitfähigkeit an einfachen Lösungen.

Um die Ionisationskoeffizienten der Salze in der Mischung ausrechnen zu können, ist es nötig, für einfache Lösungen jedes Salzes Kurven zu ziehen, welche die Beziehungen der Verdünnungen zur Konzentration der Ionen zeigen. Um diese Kurven zu

[1]) Kohlrausch und Holborn, loc. cit. p. 159, tab. 2.

ziehen, giebt folgende Tabelle Daten, erhalten durch Beobachtungen an Konzentrationen und Leitungsfähigkeiten einer Anzahl Lösungen jedes Salzes.

Die Verdünnungen werden ausgedrückt in Grammaquivalenten pro Liter bei 18° C. Die Atomgewichte beziehen sich auf Sauerstoff = 16,00 und waren die gleichen wie die von Kohlrausch[1]) gebrauchten. Die spezifischen Leitungsfähigkeiten sind solche bei 18° C., ausgedrückt in Werten von 10^{-4} bezogen auf Kohlrauschs neue Einheit. (Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Die Konzentrationen der Ionen sind die Quotienten, erhalten durch Teilung der spezifischen Leitungsfähigkeiten mit den spezifisch - molekularen Leitungsfähigkeiten in unendlicher Verdünnung. Kohlrauschs[2]) Werte für die spezifisch-molekularen Leitungsfähigkeiten in unendlicher Verdünnung, nämlich für Kaliumchlorid 1350×10^{-4} und Kaliumsulfat 1350×10^{-4}, wurden angewendet.

Tabelle I. — Kaliumchlorid (KCl).

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
497.4	2.540	.00194
331.6	3.789	.00298
221.1	5.646	.00430
147.4	8.362	.00637
98.26	12.44	00948
93.46	13.06	.00995
62.25	19.35	.0147
41.50	28.61	.0218
27.72	42.44	.0323
22.50	51.78	.0395
18.48	62.39	.0475
15.44	74.05	.0564
15.00	76.10	.0580
10.30	108.7	.0829
10.00	111.8	.0852
6.866	159.5	.122
4.577	234.2	.178
3.051	243.8	.262
2.024	506.1	.386
1.383	724.9	.553
1.046	939.8	.716
.922	1056	.805

[1]) Kohlrausch und Holborn loc. cit. p. 205. tab. 14.
[2]) Ibid. p. 200, tab. 8.

Tabelle II. — Kaliumsulfat ($\frac{1}{2}$ K_2SO_4).

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
9.661	99.22	.0735
3.336	253.4	.187
2.596	313.2	.232
1 668	458.3	.339
1.298	570.3	.422

Diese waren die einzigen mit Kaliumsulfat gemachten Beobachtungen, weil E. H. Archibald[3]) mit Lösungen dieses Salzes eine genügende Anzahl Versuche ausgeführt hatte, deren Resultate mit den meinigen übereinstimmend befunden wurden. Archibalds Resultate waren verschiedentlich ausgedrückt. Die zur Bestimmung der Verdünnungen gebrauchten Atomgewichte bezogen sich auf Wasserstoff. Diese Verdünnungen können nach oben durch Multiplikation mit dem Faktor 1,0026 verändert werden.

Ihre spezifischen Leitungsfähigkeiten waren ausgedrückt in Werten von 10^{-8} bezogen auf die spezifische Leitungsfähigkeit von Quecksilber bei 0° C. Diese Werte Leitungsfähigkeit können in Kohlrauschs neuer Einheit durch Multiplikation mit $1{,}069 \times 10^4$ ausgedrückt werden. Die neuen Werte für die Konzentration der Ionen kann so wie früher ausgerechnet werden. Die folgende Tabelle giebt die reduzierten Resultate.

Tabelle III. — Kaliumsulfat.

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
100.26	11.72	.00868
66.85	16.87	.0125
40.11	27.27	.0202
33.42	32.26	.0239
20.06	51.16	.0379
15.67	63.72	.0472
12.54	78.30	.0580
10.03	95.58	.0708
8.628	110.7	.0820
7.193	130.7	.0968
5.990	152.6	.113

[3]) Trans. Roy. Soc. Can. (2), 3, Sec. 3, 69 1897—98.

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
4.991	179.5	.133
3.466	244.4	.181
2.888	286.2	.212
2.407	334.8	.248
2.079	380.7	.282
2.005	392.8	.291
1.444	523.8	.388
1.203	610.2	.452
1.003	716.8	.531

Methode zur Berechnung der Leitfähigkeit von Mischungen.

Nach der Dissociationstheorie ist die spezifische Leitfähigkeit der Mischung zweier Lösungen von Elektrolyten gegeben durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{p\,(v_1 \times v_2)}\,(\alpha_1 v_1 n_1 \mu_{\infty_1} + \alpha_2 v_2 n_2 \mu_{\infty_2}),$$

wobei v_1, v_2 die Volumina, n_1, n_2 die Konzentrationen der gemischten Lösungen, μ_{∞_1}, μ_{∞_2} die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten der einfachen Lösungen der Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung, α_1 und α_2 die Ionisationskoeffizienten der betreffenden Elektrolyten in der Mischung und p das Verhältnis darstellt vom Volumen der Mischung zur Summe der Volumina der gemischten Lösungen. Dieses Verhältnis wurde bei den gebrauchten Lösungen praktisch gleich 1 gefunden, und da die Volumina der Lösungen in allen Fällen gleich gemischt waren, wird die anwendbare Formel nach meinen Erfahrungen:

$$k = \frac{1}{2}\,(\alpha_1 n_1 \mu_{\infty} + \alpha_2 n_2 \mu_{\infty_2})$$

Von den erforderlichen Daten zur Berechnung von k wurden die n durch chemische Analyse die α nach Professor Gregors Methode erhalten, während die μ_∞ im Falle genügender Verdünnung im gleichen Werte wie bei einfachen Lösungen der betreffenden Elektrolyten genommen werden können.

Bestimmung von p.

Da gleiche Volumina der einfachen Lösungen gemischt wurden, ist das Verhältnis ausgedrückt durch p, gleich dem Verhältnis des mittleren spezifischen Gewichts der konstituierenden Lösungen zum spezifischen Gewicht der Mischung. Bei Bezugnahme auf die folgende Tabelle IV sieht man sofort, dass dieses Verhältnis für die meisten geprüften konzentrierten Lösungen gleich 1 ist.

Tabelle IV.

Einfache Lösungen					Spezifisches Gewicht der Mischung
Konzentration		Spezifisches Gewicht bei 18°		Mittleres spezifisches Gewicht	
$\frac{1}{2} K_2SO_4$	KCl.	$\frac{1}{2} K_2SO_4$	KCl		
.5998	.9558	1.0410	1.0445	1.0428	1.0247
.5998	.09454	1.0410	1.0045	1.0228	1.0229
.1035	.05412	1.0073	1.0026	1.0049	1.0050

Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in den Mischungen.

Die Methode, die Ionisationskoeffizienten zweier Elektrolyten in einer Mischung zu bestimmen, ist durch Prof. Mac Gregor[1]) vollkommen beschrieben worden. Es werden Kurven gezogen, welche das Verhältnis der Verdünnung zur Konzentration der Ionen für einfache Lösungen jedes Salzes zeigen.

Aus diesen Kurven können durch einen graphischen Prozess die Konzentration der Ionen und die Verdünnung im Umkreise der von den betreffenden Elektrolyten besetzten Mischung gefunden werden, und die Produkte dieser Mengen geben die Ionisationskoeffizienten.

Resultate von Beobachtungen und Berechnungen der Leitungsfähigkeiten von Mischungen.

Tafel V giebt die notwendigen Daten zur Berechnung der Leitungsfähigkeit der geprüften Mischungen und die erlangten Resultate.

Die Konzentrationen der konstituierenden Lösungen werden ausgedrückt in Werten von Gramm-Aequivalenten pro Liter bei 18° C.

Die spezifischen Leitungsfähigkeiten sind in Tabelle I ausgedrückt. Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Leitungsfähigkeit werden als Prozentsatz des beobachteten Wertes angegeben.

Nach dieser Tabelle erscheint es, dass die Differenz zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Leitfähigkeit für all die geprüften Mischungen, innerhalb oder nur wenig jenseits der Grenze des Beobachtungsfehlers, welcher auf ca 0,25 pCt. geschätzt wird, liegt. Es wird gut sein, festzustellen, dass in allen Reihen, die eine konstante Konzentration von Kaliumsulfat

[1]) Trans. N. S. Inst. Sec., 9, 101, 1894—96.

Tabelle V.

Konzentration der konstituierenden Lösungen		Konzentration der Ionen in Mischung	Verdünnung		Spezifische Leitfähigkeit der Mischung		
$^{1}/_{2}$ K_2SO_4	KCl		$^{1}/_{2}$ K_2SO_4	KCl	beobachtet	berechnet	Differenz %
.7707	.4941	.405	1.36	1.91	536.2	537.2	+0.18
.7707	.09454	.264	2.22	3.03	354.1	354.5	+0.11
.7707	.05412	.251	2.37	3.18	337.9	337.8	—0.03
.7707	.01018	.235	2.55	3.43	317.9	317.2	—0.22
.5998	.9558	.528	1.01	1.45	684.0	695.9	+0.27
.5998	.09454	.220	2.76	3.69	295.5	296.1	+0.20
.5998	.05412	.206	2.98	3.89	275.5	276.4	+0.32
.5998	.01018	.190	3.25	4.28	255.3	255.3	± 0.00
.3853	.2470	.218	2.79	3.73	288.7	289.9	+0.41
.3853	.02706	.138	4.75	5.97	184.0	184.6	+0.32
.2999	.2470	.193	3.21	4.23	258.6	257.7	—0.35
.1035	.9558	.400	1.38	1.94	524.3	525.2	+0.17
.1035	.4911	.233	2.58	3.47	303.4	303.8	+0.16
.1035	.05412	.0611	11.8	14.3	81.51	81.37	+0.18
.1035	.01018	.0431	17.4	20.4	58.42	58.27	—0.26
.05175	.02706	.0324	24.2	27.6	43.48	43.50	+0.05
.05175	.00509	.0213	24.7	39.4	31.11	31.04	—0.23

haben, die Differenzen sich von minus nach plus um 1 pCt. zu verändern scheinen. In Hinblick auf die vielen Fehlerquellen bei Berechnung der Leitungsfähigkeit ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten sehr zufriedenstellend und führt dazu, den Schluss zu ziehen, dass die Leitungsfähigkeit von Mischungen aus Lösungen dieser Salze bis mindestens zu einer mittleren Konzentration von 0,8 Grammäquivalenten per Liter hinauf, vorausgesagt werden kann, innerhalb der Fehlergrenze meiner Beobachtungen.

Spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung.

Prof. Mac Gregor[1]) hat vorgeschlagen, für den Fall, wo die einfachen Lösungen von Elektrolyten so verdünnt sind, dass die Ionen und die nichtdissociierten Molekeln als ohne lebendige Thätigkeit betrachtet werden können, irgend welche ihrer physikalischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, Oberflächenspannung, durch folgende Formel auszudrücken:

$$P = P_w + K(1-\alpha)n + l\alpha n,$$

[1]) Trans. N. S. Ins. Sci., 9, 219, 1896.

wobei P den nummerischen Wert der Eigenschaft für die Lösung, P_w denjenigen der gleichen Eigenschaft für Wasser unter den gleichen physikalischen Bedingungen, n die Konzentration, ausgedrückt in Gramm-Aequivalenten per Volumeinheit, α den Ionisationskoeffizienten des Elektrolyten in der Lösung und K und l die sog. Ionisationskonstanten darstellen.

Er hat also gezeigt, wie der Wert irgend einer solchen Eigenschaft für eine Mischung aus einfachen Lösungen mit Hilfe der für die einfachen Lösungen bestimmten Ionisationskoeffizienten vorausgesagt werden kann.

Im folgenden bestrebe ich mich, festzustellen, inwieweit obige Formel auf spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung von KCl und K_2SO_4 anwendbar ist oder nicht, und inwieweit es möglich ist, die Werte dieser Eigenschaften für Mischungen solcher Lösungen vorauszusagen.

Die für diesen Zweck nötigen Beobachtungen des spezifischen Gewichtes wurden vom Verfasser in der oben angegebenen Weise angeführt. Zur Oberflächenspannung wurden Rothers Beobachtungen

verwendet. Sie wurden bei 15° C. gemacht, und ihre Werte sind deshalb nicht genau vergleichbar mit den ausgerechneten Werten, die auf Ionisationskoeffizienten bei 18° C. beruhen. Ich habe indessen einige der Ionisationskoeffizienten der Salze auf 15° C. durch Verwendung von Temperaturkoeffizienten[1]) reduziert und gefunden, dass die Differenz zwischen den Werten für die beiden verschiedenen Temperaturen nicht hinreicht, um einen bemerkenswerten Fehler in meinen ausgerechneten Resultaten zu bewirken. Rothers Abhandlung hat genügende Daten, die Konzentration in Gramm-Aequivalenten per Liter mit Atomgewichten, wie in Tab lle I gebraucht, zu bestimmen. Rother hält seine Beobachtungen möglichts in Fehlergrenzen von +5 bis +8 in der 3. Dezimalstelle. Die von ihm gebrauchte Oberflächenspannung des Wassers war 7,357.

Die folgende Tabelle VI enthält die bei den Berechnungen verwendeten Ionisationskoeffizienten für einfache Lösungen. Sie wurden entweder durch direkte Beobachtungen der Leitungsfähigkeit der Lösung oder durch Interpolation aus den Resultaten der Tafeln I—III erhalten. Die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten pro Liter bei 18° ausgedrückt.

Tabelle VI.

KCl		$\frac{1}{2}K_2SO_4$	
Konzentration	Ionisations-Koeffizient	Konzentration	Ionisations-Koeffizient
.01018	.932	.0517	.756
.05412	.880	.1035	.710
.09454	.854	.2098	.666
.2185	.817	.2999	.626
.3400	.794	.3209	.617
.4941	.780	.3853	.603
.6851	.769	.4277	.594
.9558	.749	.5817	.569
1.046	.743	.5998	.566
1.085	.742	.7047	.558
1.428	.723	.7707	.549
2.138	.705	.8000	.545
		1.2125	.526

Bestimmung der Ionisations-Konstanten.

Die Werte der Ionisations-Konstanten (k und l) von jeder Eigenschaft jedes Salzes wurde durch die Methode der kleinsten Quadrate aus den Angaben der Tafeln VII

Tabelle VII.
Spezifisches Gewicht bei 18° C., bezogen auf Wasser bei 18° C.

KCl k = .045775.		l = .048251.		$\frac{1}{2}K_2SO_4$ k = .062911.		l = .073959.	
Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
.01018	1.00045	1.00049	$+0.0_4 4$	.0517	1.00374	1.00369	$-0.0_4 5$
.05412	1.00259	1.00259	$\pm 0.0_4 0$	.1053	1.00731	1.00732	$+0.0_4 1$
.09454	1.00452	1.00454	$+0.0_4 2$	.2999	1.02088	1.02093	$+0.0_4 5$
.2185	1.01045	1.01044	$-0.0_4 1$	.3853	1.02683	1.02680	$-0.0_4 3$
.4941	1.02351	1.02357	$+0.0_4 6$	.5998	1.04097	1.04149	$+0.0_3 5$
.9558	1.04453	1.04554	$+0.0_3 1$	.7707	1.05266	1.05457	$+0.0_2 2$
1.085	1.05066	1.05166	$+0.0_3 1$				

und VIII für die 4 schwächsten Lösungen bezüglich des spezifischen Gewichts und der Oberflächenspannung gefunden. Die so erhaltenen Werte wurden bei Berechnung der Werte der Eigenschaften verschiedener Lösungen angewendet.

[1]) Kohlrausch u. Holborn, loc. cit., pp. 195—199. Tabelle 7.

Resultate der Berechnungen an einfachen Lösungen.

Tabellen VII und VIII enthalten die Resultate der Berechnungen aus obiger Formel für die zwei Eigenschaften.

Die Konzentrationen sind wie in obenstehenden Tafeln ausgedrückt.

Tabelle VIII.

Oberflächenspannung bei 15° C.

KCl k = .25067, l = .12272				$\frac{1}{2}K_2SO_4$ k = .12302, l = .15919.			
Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
.3400	7.411	7.408	— 0.003	.2098	7.389	7.388	— 0.001
.6851	7.460	7.461	+ 0.001	.3209	7.402	7.404	+ 0.002
1.0459	7.518	7.520	+ 0.002	.4277	7.419	7.419	± 0.000
1.4280	7.584	7.583	— 0.001	.5817	7.441	7.440	— 0.001
2.1829	7.705	7.707	+ 0.002	.7047	7.458	7.458	± 0.000
				.8000	7.459	7.471	+ 0.012
				1.2125	7.529	7.529	± 0.000

Aus Tafel VII scheint es, dass das spezifische Gewicht von Lösungen dieser Salze zwischen Konzentrationen von ungefähr 0,01 und 0,5 mit Hilfe der Formel und mit den von k und l gegebenen Werten berechnet werden kann, während für Oberflächenspannung (Tafel VIII) die Berechnung von einer Konzentration von 0,2 bis 1,0 möglich scheint.

Mischungen von Lösungen.

Für eine zwei Salze enthaltende Lösung hat die Gleichung für den Wert einer Eigenschaft, wenn beim Mischen keine Volumveränderung stattfindet, die Formel

$$P = P_w + [k_1(1-a_1)\,n_1 + l_1\,a_1\,n_1]\,\frac{v_1}{v_1+v_2} + [k_2(1-a_2)\,n_2 + l_2\,a_2\,n_2]\,\frac{v_2}{v_1+v_2}$$

wobei n die Konzentrationen der konstituierenden Lösungen, a die Ionisationskoeffizienten der betreffenden Elektrolyten in der Mischung, und v die Volumina der konstituierenden Lösungen darstellen und die Elektrolyten als 1 und 2 angegeben sind.

Die Ionisationskoeffizienten der in Mischung befindlichen Salze werden durch die vorhin erwähnte graphische Methode aus denselben Kurven erhalten, welche verwendet wurden zur Bestimmung der Leitfähigkeit für Mischungen von Lösungen dieser Salze; k und s sind die Ionisationskonstanten, erhalten für einfache Lösungen und in den Tabellen VII und VIII gegeben.

Für die spezifischen Gewichtsbestimmungen werden gleiche Volumina der konstituierenden Lösungen gemischt, während Rother gleiche Gewichte einfacher Lösungen mischt. Er giebt indessen genügende Anhaltspunkte zur Berechnung von Konzentrationen der Volumen der konstituierenden Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die nötigen Anhaltspunkte zur Bestimmung der Werte zweier Eigenschaften aus obiger Gleichung und auch für die Vergleichung der so berechneten Resultate mit den beobachteten Werten. Die Volumina der konstituierenden Lösungen in Tabelle X sind ausgedrückt in Litern bei 18° C. Die Konzentrationen sind wie in den früheren Tabellen ausgedrückt.

Tabelle IX.

Spezifisches Gewicht bei 18° C., bezogen auf Wasser bei 18° C.

Konzentration der konstituierenden Lösungen		Ionisationskoeffizienten in Mischung		Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	KCl	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	KCl			
.1035	.01018	.750	.879	1.00389	1.00393	$+0.0_4 4$
.1035	.05412	.721	.874	1.00497	1.00496	$-0.0_4 1$
.7707	.09454	.586	.800	1.02899	1.02899	$\pm 0.0_4 0$
.5998	.9558	.533	.766	1.04271	1.04341	$+0.0_3 7$

Tabelle X.
Oberflächenspannung bei 15° C.

Konstituierende Lösungen				Ionisationskoeffisienten in Mischung		Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
Konzentration		Volumen						
$^1/_2 K_2 SO_4$	KCl	$^1/_2 K_2 SO_4$	KCl	$^1/_2 K_2 SO_4$	KCl.			
.7243	.2718	.49124	.50902	.581	.769	7.438	7.435	—0.003
.2423	.7483	.50535	.49466	.569	.788	7.447	7.430	—0.017
.8917	.6869	.49330	.50693	.535	.763	7.471	7.475	+0.004
.4921	1.7115	.51100	.48989	.470	.742	7.527	7.529	+0.002
1.1936	1.4158	.49646	.50354	.445	.740	7.554	7.550	—0.004

Nach Tabelle IX erscheint es, dass das spezifische Gewicht einer Lösung dieser Salze von einer mittleren Konzentration von ungefähr 0,05 bis 0,5 aus obiger Formel mit den obigen Werten für Ionisationskonstanten berechnet werden kann.

Aus Tabelle X findet diese Formel für Oberflächenspannung von Lösungen dieser Salze von einer Konzentration 0,5 bis 1,3 Anwendung.

Summe der Resultate.

Nach obigen Resultaten ist es möglich, mit Hilfe der Dissociationstheorie und der aus einfachen Lösungen erhaltenen Daten, Leitungsfähigkeit, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung von stark verdünnten Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, innerhalb der experimentellen Fehlergrenze, vorauszusagen.

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER REPARATURBEDÜRFTIGE BATTERIEPLATTEN.

Von *J. K. Pumpelly.*

Die drei angeführten Beispiele (Figur 33, 34 und 35) sind Photographien zweier Arten von Platten für Akkumulatoren, die ungefähr 2 Monate lang in elektrischen Wagen in den Strassen von Chicago benutzt worden sind. Sie sind wahrscheinlich 60 mal geladen und entladen worden. Die Platte No. 2 scheint am meisten gelitten zu haben. Sie wurde gebildet durch einen elektrochemischen Prozess, bei dem Salpetersäure in Verbindung mit Schwefelsäure auf die Platte eingewirkt haben. Mechanisch wurde sie dargestellt durch ein neues Verfahren, und zwar indem die Oberfläche einer reinen, weichen, gewalzten Bleiplatte eingekerbt und nachher, wie oben erwähnt, behandelt wurde. Zuerst muss sie der elektrochemischen Einwirkung des Ladestromes eine grosse wirksame Oberfläche dargeboten haben und zeigte dann grosse Energie bei der Entladung. Nach 2 Monaten im Betriebe war die sorgfältig zubereitete Platte zerstört. Die anfängliche schnelle Umwandlung, welche darin besteht, dass sie die messergleichen Ränder der eingekerbten Oberfläche wegfrisst und die Rinnen mit Bleisulfat ausfüllt, setzt ihr zerstörendes Werk fort, sodass jedes Laden einen kleinen Teil der weichen Enden am positiven Pol in Bleisuperoxyd verwandelt. Obschon die Wirksamkeit der Platte, je mehr Blei umgewandelt wird, sich für eine kurze Zeit vermehrt, kommt doch bald der Zeitpunkt, an dem die dünnen Ränder der Bleiplatte gänzlich umgewandelt und also von ihrer Basis gelöst sind. Das Bleisulfat wird in die elektrolytische Lösung gespült und lagert sich zwischen den Platten ab. Wenn dann so der Kontakt unterbrochen ist und die ehemals wirksamen Batterieplatten untauglich geworden sind, so sind sie für den Gebrauch wertlos und

hinderlich. Dies wird sicher das Resultat sein bei allen positiven, nach der Planté-Methode dargestellten Elektroden, da sie notwendigerweise aus weichem, reinem Blei hergestellt werden müssen. Daher wurden solche Platten sehr dick gemacht, um die langsame, aber sichere Zerstörung möglichst hinauszuschieben. No. 1 ist eine Platte des Faure-Typus, welche dieselbe Arbeit geleistet hat und aus demselben Wagen genommen wurde wie Platte No. 2. Ein Bruch riss die verbindende Stange fort, aber die Beschaffenheit der Platte zeugt für sich selbst. No. 3 hat noch mehr Arbeit geleistet; die kleine Platte wurde 3 mal mehr angestrengt als ihrer Beschaffenheit nach ursprünglich bestimmt war; trotzdem zeigt die Platte ein gutes und solides Aeussere.



Fig. 33.
Reparaturbedürftige Akkumulatorenplatte. Gewicht 1 1/8 Pfund.
Dimensionen: 4 3/4 : 7 3/4 : 1/8.

Ueber diesen wichtigen Gegenstand kann man noch vielerlei sagen. Aus den vielen Beispielen, die in die Reparaturwerkstatt für Batterien gebracht wurden, wurde viel praktischer Nutzen gezogen, besonders wie man am geeignetsten Verbesserungen anbringen konnte. Vor allem haben wir aber gelernt, dass es unvorteilhaft ist, die

alten Rinnen der Platte wieder auszuhöhlen. Unrichtig wäre es, zu erklären, dass die gegenwärtige, hastige Darstellung der sogenannten Planté-Platten die beste sei. Das Gegenteil ist an den drei in diesem Artikel angeführten Beispielen gezeigt. Ebenso



Fig. 35.
Reparaturbedürftige Akkumulatorenplatte. Gewicht $2^1/_4$ Pfund.
Dimensionen: $5^1/_8 : 7^1/_8 : ^1/_4$.

wenig kann man sagen, dass die Methode der Herstellung der Platten nach Faure am vorteilhaftesten wäre. Es giebt nur sehr wenig Bestes auf dem ganzen Gebiet. Für Motorfahrzeuge, bei denen es darauf ankommt, zu wissen, wie wenige Pfund Blei zum Betriebe nötig sind und auf wieviele Pfund, die Arbeit leisten, man sich ver-



Fig. 36.
Reparaturbedürftige Akkumulatorenplatte. Gewicht $2^1/_4$ Pfund.
Dimensionen: $4^3/_8 : 7^3/_4 : 4^1/_8$.

lassen kann, scheint der Faure-Typus der beste. Bei der auf diese Weise hergestellten Batterie wurden die Kenntnisse über Akkumulatorenbau, Güte des Materials und lange Erfahrung aufs sorgfältigste zu Rate gezogen.

VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON HALOGENSAUERSTOFFSALZEN DURCH ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Paul Imhoff.*

Bei der Elektrolyse von Alkali-, Erdkali- oder Magnesiumchlorid zwecks Gewinnung von Bleichflüssigkeit, Chloraten u. s. w. traten bei den bisherigen Verfahren gewisse Nebenreaktionen ein, welche die Stromausbeute stark herabdrückten. Die

hauptsächlichste der vor sich gehenden Nebenreaktionen ist die Wasserzersetzung; diese veranlasst dann eine unerwünschte chemische Reaktion, die darin besteht, dass die bereits gebildeten Halogensauerstoffverbindungen durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff reduziert werden. Die Stromausbeute kann hierdurch unter Umständen auf Null zurückgehen. Haber (Handbuch der Elektrochemie, Seite 445, 1898) sagt über diesen Punkt:

»Wenn starke Bleichlaugen hergestellt werden sollen, ist ein ökonomischer Betrieb nur möglich, wenn die Konstruktion der Apparate die Reduktion stark zurückdrängt.«

Zum Teil versuchte man die Reduktion durch Anwendung eines Diaphragmas zurückzudrängen, doch erwies sich die Anwendung dieser Vorrichtung auf die Dauer als unpraktisch. In vielen Betrieben wird auch heute noch mit Diaphragma gearbeitet, doch wohl nur deshalb, weil man es unter zwei Uebeln als das kleinere ansieht.

Auch ist der Reduktion durch grössere Stromdichte an der Kathode entgegengewirkt worden. Man erhöht aber dadurch die Badspannung sehr. Um diese wieder zu erniedrigen, wäre eine entsprechende Vergrösserung der Anode erforderlich, was gleichfalls nicht immer angängig ist, da letztere meistens aus einem sehr kostbaren Material besteht.

Das vorliegende Verfahren gründet sich nun auf die Beobachtung, dass lösliche Chromate die Eigenschaft besitzen, in geringer Menge zum Elektrolyten hinzugesetzt, gewissermassen auf mechanische Weise, eine Abscheidung des Wasserstoffes zu bewirken, und zwar in der Weise, dass derselbe in Gasform aus der Lösung entweicht und ihm dadurch seine Reduktionskraft genommen wird. Es findet hierbei — dies ist wohl zu beachten — keine Reduktion des Alkalichromates statt, auch nicht vorübergehend, und infolge dessen genügt bereits ein verhältnismässig geringer Zusatz.

Es ist bereits die Verwendung von Chromat bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffsalzen in dem D. R. P. 30222 in Anwendung gekommen. Dort geschah der Zusatz, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern. Das macht ein Diaphragma erforderlich, saure Chromatlösung an der Kathode und bedingt einen Verbrauch des Chromates und daher einen Ersatz desselben.

Das Verfahren möge durch einige Beispiele, die Hypochlorit- und Chloratbildung zeigen und aus denen zugleich die Wirksamkeit der Methode hervorgeht, erläutert werden.

100 ccm einer Lösung, welche 20 g KCl und 1,5 g KOH enthielt, wurden bei 15 bis 18° C. mit 0,7 Ampère elektrolysiert. Die Kathode bestand aus zwei viereckigen Platinblechen von je 16 qcm beiderseitiger Oberfläche und 3 cm Abstand, zwischen denen sich als Anode ein Platindraht von 1,6 qcm Oberfläche bei 0,8 mm Durchmesser befand.

Die Auswertung der Versuche wurde nach der von Oettel (Zeitschrift für Elektrochemie I, Seite 354) angegebenen Methode, welche es gestattet, den Gang derartiger Elektrolysen ziffernmässig darzustellen, vorgenommen.

Die Methode besteht darin, dass das aus der Versuchszelle entwickelte Gas analysiert wird, so dass man mit Hilfe eines in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameters in den Stand gesetzt wird, nach dem Faraday'schen Gesetze zu berechnen, welche Quantitäten des Stromes in Prozenten zur Bildung von Halogensauerstoffsalzen gedient haben, welche Teile andererseits durch die nichterwünschte Wasserzersetzung oder durch Reduktionserscheinungen unwirksam geworden sind.

In dem vorliegenden Falle z. B. sollte sich, wenn durch die Elektrolyse nur Halogensauerstoffsalze gebildet werden, reiner Wasserstoff an der Kathode in gleicher Menge wie im Voltameter entwickeln. Thatsächlich zeigt sich nun, dass nicht die der Voltameterangabe entsprechende Wasserstoffmenge zur Abscheidung gelangt, und dass gleichzeitig an der Anode verschieden grosse Mengen Sauerstoff auftreten. Die fehlende Quantität Wasserstoff hat dazu gedient, bereits gebildete Halogensauerstoffsalze zu reduzieren, der auftretende Sauerstoff aber hat keine Oxydation bewirkt und ist also für diese verloren gegangen. Da mit dem Sauerstoff an der Kathode gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasserstoff frei wird — weshalb dieser Stromanteil Wasserzersetzung genannt worden ist —, so kann man die drei Stromteile für Reduktion, Wasserzersetzung und Ausbeute quantitativ durch Wasserstoffvolumina ausdrücken. Das Verhältnis dieser Wasserstoffmengen zu den im Voltameter abgeschiedenen giebt die prozentige Stromverwendung.

Die in den untenstehenden Beispielen ausgeführten Versuche wurden also derartig ausgeführt, dass in den gleichen Stromkreis mit der mit einer Vorrichtung zum Sammeln

der entstehenden Gase versehenen Versuchszelle ein Voltameter eingeschaltet wurde, und dass nun zu bestimmten Zeiten (Spalte 1) Gasproben gesammelt wurden, wahrend die gleichzeitig im Voltameter gebildete Wasserstoffgasmenge (Spalte 2) aus dem Knallgasvolumen berechnet wurde. Aus den durch Analyse erhaltenen Zahlen für das Wasserstoff- (Spalte 3) und für das Sauerstoffvolumen (Spalte 4) der Versuchszelle wurden dann nach Obigem die in den Kolumnen 5, 6 und 7 zusammengestellten Zahlen berechnet. Diese letzteren geben also an, in welcher Weise sich zu der angegebenen Zeit die Verwendung des Stromes prozentig gestaltet.

Um das Endergebnis zu erfahren, wurde die Ausbeute an Halogensauerstoffsalzen auf titrimetrischem Wege ermittelt, indem die unterchlorige Säure jodometrisch, das wirksame Gesamtchlor dagegen, die Gesamtoxydationsfähigkeit (d. h. die Summe von Hypochlorit und Chlorat) durch Titration mit Bichromat und Ferrosulfat in saurer Lösung bestimmt wurde. Die Differenz der beiden Werte ergiebt dann die Menge des gebildeten Chlorates. Diese Mengen, auf Chlor umgerechnet, wurden mit der dem Stromverbrauch entsprechenden theoretischen Gesamtchlormenge (aus der Kupferabscheidung eines in den Stromkreis eingeschalteten Kupfervoltameters berechnet) verglichen. So ergab sich die prozentige Stromverwendung auf Hypochlorit und Chlorat, sowie die Gesamtstromausbeute.

Beispiel I.

Ohne weiteren Zusatz.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
20 Minuten	63,2	39,8	2,0	6,3	37,1	56,6

Versuchsdauer 2 Stunden. Spannung 3,95 bis 4,05 Volt.

Cu = 1,8175 g = 2,036 g Cl (theor. Ausb.)

Gefunden für

wirksames Gesamtchlor	=	0,712 g	=	34,9 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor	=	0,515 g	=	25,3 pCt. „ „
daraus für Chloratchlor	=	0,197 g	=	9,6 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel II.

Zusatz von 0,5 g K_2CrO_4.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
40 Min.	61,9	62,0	1,6	5,1	—	95,0
1 Stunde 35 „	60,6	61,6	6,7	21,2	—	79,5
1 „ 55 „	62,2	62,3	7,8	25,0	—	75,0

Versuchsdauer 2 Stunden. Spannung 3,9 Volt.

Cu = 1,8837 g = 2,11 g Cl.

Gefunden für

wirksames Gesamtchlor	=	1,973 g	=	93,5 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor	=	1,247 g	=	59,1 „ „ „
daraus für Chloratchlor	=	0,726 g	=	34.4 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel III.
Zusatz von 0,5 g K_2CrO_4.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
28 Min.	48,2	47,6	2,2	9,1	1,2	89,7
4 Stunden 15 „	50,0	49,2	8,8	35,2	1,6	63,2
4 „ 55 „	55,0	50,2	8,5	33,4	1,6	65,0
Während einer Nacht unterbrochen.						
6 „ — „	49,5	43,1	6,9	27,9	12,9	59,2
6 „ 45 „	49,0	39,0	7,0	28,6	20,4	51,0

Versuchsdauer 7 Stunden. Spannung 3,9 bis 4,0 Volt.

Cu = 5,925 g = 6,637 g Cl. (theor. Ausb.)

Gefunden für
wirksames Gesamtchlor = 4,15 g = 62,5 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor = 0,764 g = 11,5 „ „ „
daraus für Chloratchlor = 3,386 g = 51,0 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel IV.
Zusatz von 2 g SiO_2.
Nach 100 Minuten Zusatz von 0,5 g K_2CrO_4.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
1 Stunde — Min.	48,6	32,7	0,7	2,9	32,7	64,4
1 „ 20 „	48,2	29,3	0,7	2,9	39,2	57,9
Zusatz von Chromat						
2 „ 20 „	47,8	47,8	1,8	7,5	—	92,5
3 „ — „	48,2	48,2	2,2	9,1	—	90,9
4 „ 20 „	48,2	48,2	3,0	12,4	—	87,6
5 „ 45 „	48,2	48,2	3,9	16,2	—	83,8
7 „ 45 „	48,6	47,3	4,7	19,3	2,7	78,0
9 „ 10 „	48,6	45,8	5,2	21,4	5,8	72,8

Versuchsdauer $9^1/_4$ Stunden. Spannung 3,85 bis 3,95 Volt.

Cu = 7,8273 g = 8,766 g Cl. (theor. Ausb.)

Gefunden für
wirksames Gesamtchlor = 6,86 g = 78,3 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor = 4,69 g = 53,5 „ „ „
daraus für Chloratchlor = 2,17 g = 24,8 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel I dient als Vergleichsversuch und zeigt eine ausserordentlich starke Reduktion. Demgegenüber ist bei Beispiel II durch den Zusatz von nur 0,5 g K_2CrO_4 die Reduktion vollständig aufgehoben und die Stromausbeute entsprechend hoch. Beispiel III zeigt die Wirkung des Chromatzusatzes bei einem Dauerversuche. Die Reduktion ist gering. Erst nachdem die Flüssigkeit einen höheren Gehalt an Halogen-

sauerstoffsalzen erlangt hat, nimmt die Reduktion stark zu.

Sehr gut zeigt sich die Wirkung des Chromatzusatzes bei Beispiel IV. Zunächst wurde ohne solchen bei Zugabe von Siliciumoxyd gearbeitet (s. Patent 110420, Kl. 12). Nach 100 Minuten erfolgte Zusatz von 0,5 g Chromat. Die sehr starke Reduktion hört vollständig auf, obwohl, wie aus der Tritation hervorgeht, der Gehalt an Hypochlorit beträchtlich ist. Auch hier beginnt die Reduktion erst, nachdem die Lauge eine bestimmte Konzentration an Halogensauerstoffsalzen erlangt hat.

Ueber den Chromatzusatz mag im allgemeinen bemerkt werden, dass eine ganz allgemeine Angabe über die Mengenverhältnisse nicht möglich ist, da die speziellen, sehr variablen Umstände der Elektrolyse hier eine grosse Rolle spielen. Für allgemein giltig kann die Regel gelten, dass so lange Chromatzusatz zulässig ist, als die durch denselben veranlasste Wasserzersetzung weniger Stromverlust bedingt als die ohne Chromatzusatz auftretende Reduktion. Bei einem Zusatz von 5 g auf 100 ccm wurden noch gute Resultate erhalten.

Das Verfahren ist im Deutschen Reiche patentiert. Der Patent-Anspruch für dasselbe lautet: Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumhaloiden, gekennzeichnet durch den Zusatz von löslichen Chromaten bei neutralem oder alkalischem Elektrolyten, zum Zwecke der Abscheidung des Wasserstoffes in freiem Zustande.

FORTSCHRITTE IN DER ENTWICKELUNG DER SEKUNDÄRBATTERIEN IN DEN LETZTEN 25 JAHREN.

(Schluss.)

In Verbindung mit abgesonderten Lichtanlagen sind Akkumulatoren in ausgedehntem Masse und mit Erfolg verwendet worden, und in England wurde ihre Einführung in elektrische Zentralstationen beschlossen, während sie in vielen kleineren Städten Nordamerikas zwei Jahre hindurch bei vielen Privatanlagen gesondert zum Gebrauch kamen; in Deutschland wurde die erste elektrische Kraftstation mit Akkumulatoren als Ergänzung in Frankfurt von der Gasgesellschaft eingerichtet. Die Verwaltungen von mehreren grossen deutschen Städten nahmen die Beleuchtungsprojekte selbst in die Hand, grosse Summen wurden bei Seite gelegt und Anlagen von 8000 bis 30000 Lampen beschlossen. Diese Bewegung erstreckte sich auch über andere Städte des Kontinents. In verschiedenen Gegenden nahm man den Gedanken, Strassenbahnen mit Akkumulatoren zu betreiben, wieder auf, und man baute auf die Resultate der ersten spärlichen Versuche auf diesem Gebiete übertriebene Hoffnungen. Wir erwähnen Reckenzauns Experimente mit einem Wagen in Berlin im Jahre 1886, wofür er die Akkumulatoren aus England kommen liess, und die vergleichenden Versuche, die bei der internationalen Ausstellung in Antwerpen zwischen Wagen gemacht wurden, die von Dampf, Pressluft und Elektrizität, letztere in Akkumulatoren aufgespeichert getrieben wurden, wobei das elektrische System augenscheinlich sehr günstige Resultate lieferte. Im April 1885 begann ein Wagen mit Julien-Akkumulatoren in Brüssel zu laufen; in demselben Jahr wurden noch zwei weitere Wagen hinzugefügt. Sie legten im Jahre 1887 allein 34000 engl. Meilen zurück, aber der finanzielle Gewinn war nicht sehr zufriedenstellend wegen der schnellen Zerstörung der Batterien, und nach fünfjährigen erfolglosen Bestrebungen, wenigstens die Unterhaltungskosten herauszuschlagen, wurde der Versuch abgebrochen, und man nahm wieder seine Zuflucht zu Pferden. Wir wollen hierbei auch der Versuche gedenken, welche auf dem Birminghamer Central Tramway im Jahre 1888 gemacht wurden, denn diese Linie sollte später der Schauplatz und das Schlachtfeld für so viele zivilisierende Systeme sein.

Die Bewegung erstreckte sich sogar bis zu unseren Antipoden, indem ein von Akkumulatoren getriebener elektrischer Wagen in South Yarra in Australien auf der Bildfläche erschien. Der Akkumulatorwagen beschränkte sich jedoch nicht nur auf Strassenbahnen, denn im Jahre 1889 wurde der erste elektrische Omnibus mit Erfolg von Radcliffe Ward in Betrieb gesetzt. Während die Zahl

der elektrischen Boote auf der Themse allmählich zugenommen hatte — das grösste ist die »Viscountess Bury«, welche bei einer Länge von 68 Fuss bis jetzt noch nicht übertroffen wurde —, war es nur selbstverständlich, dass eine bewegende Kraft, die keiner Feuerung bedurfte und auch keine schädlichen Produkte von sich gab, sich besonders als Triebkraft unter Wasser eignen mochte. Deshalb wurden unzählige Versuche mit unterseeischen Booten gemacht, die von Akkumulatoren bewegt wurden. Ein solches Boot lief in Liverpool im Jahre 1886 mit grossem Erfolg und ein anderes im darauffolgenden Jahre in Frankreich. Letzteres inspirierte den Pariser »Figaro« zu der Weissagung, dass »diese Erfindung bestimmt sei, Frankreich die Oberherrschaft zur See zu erteilen«.

Auch in der Telegraphie haben sich die Akkumulatoren als sehr zufriedenstellend erwiesen, und im Haupttelegraphenamt in Berlin sind seit 1888 Batterien in bedeutender Ausdehnung in Gebrauch.

Von neuem kamen wissenschaftliche Untersuchungen den praktischen Arbeiten zu Hilfe und eine der bemerkenswertesten ist Professor Ayrtons Schrift »Die Arbeitsleistung der Sekundärbatterien«, welche er bei dem Kongress der »Institution of Electrical Engineers« in Edinburgh vortrug. In dieser Schrift waren alle die Vorsichtsmassregeln aufgezählt, wie sie damals für die Batterien notwendig waren, um ein richtiges Arbeiten zu erzielen. Sie enthielt soviel praktische Winke, dass die Vorschriften, welche namentlich ein Laden in kleinen Beträgen anraten und davor warnen, Zellen auch nur für kurze Zeit in ungeladenem Zustande zu lassen, fast allgemein angenommen wurden.

Bald darauf wurden in der Herstellung der Akkumulatoren, namentlich des verbesserten Planté-Typus, solche Fortschritte gemacht, dass ihre feste Konstruktion jene Vorsichtsmassregeln überflüssig machte, und Professor Ayrton selbst war der erste, welcher diese Thatsache, ein Ergebnis langwieriger Untersuchungen, anerkannte. Für die Wärter von Privatanlagen, welche bedeutend an Zahl zugenommen haben, hat David Salomons im Jahre 1886 ein praktisches Handbuch veröffentlicht: »Ueber die Behandlung von Akkumulatoren«, welches seither viele Auflagen erlebt und sich als sehr praktisch erwiesen hat.

Eine andere wichtige Anwendung für Akkumulatoren ist das elektrische Schweissen. Nach dem Verfahren von Bernardo wird das zu schweissende Stück mit dem einen Pole und ein Kohlenstift mit dem anderen Pole verbunden, und es entsteht auf diese Weise ein Bogen. Die Firmen Lloyd und Lloyd in Birmingham führten dieses System in ihren Werken ein.

Seit Beginn des Jahres 1894 sind Akkumulator-Batterien zur Aushilfe für Zentralstationen einige Jahre hindurch verwendet worden, um ihre Brauchbarkeit zu rechtfertigen. Sie hatten sich als ökonomisch erwiesen und einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von ungefähr 80 % ergeben, und da ihre beständigen Eigenschaften sehr günstig waren, wagten die Fabrikanten, in längere Kontrakte zu mässigen Preisen einzugehen.

Zwei interessante und ausgedehnte Strassenbahnen mit Akkumulatorenbetrieb, welche nach einer neuen Methode arbeiten, sind die in Paris und Hannover. Auf der Puteaux-Strecke in Paris werden die Batterien, deren Kapazität für einen Tag ausreicht, während des Aufenthalts an der letzten Station geladen. Die Zeit variiert zwischen 12 und 20 Minuten, und die Ladung erfolgt nicht, wie bisher üblich war, bei konstanter Stromstärke, sondern bei konstanter Spannung. Nach dieser Methode ist es möglich, die Batterien in kurzer Zeit wieder zu laden. Dabei werden 50 % der ganzen Ladung in der ersten Stunde abgegeben, 75 % am Ende der zweiten und 85 % am Ende der dritten Stunde; die angeblichen Vorteile sind schnelleres Laden, ein Vermeiden der Ueberladung und ein selteneres Abnutzen und Reissen der Batterien.

In Hannover wird ein gemischtes System zum Teil mit Stromzuleitung und zum Teil mit Akkumulatoren-Batterieen verwendet. Es wurde im Jahre 1895 fertig gestellt. Dort wurde zum erstenmale der Versuch gemacht, die Akkumulatoren während der Fahrt durch den oberirdisch zugeleiteten Strom zu laden. Zu Anfang des Jahres 1897 waren ungefähr 3,2 Meilen mit oberirdischer Stromzuführung und 2,6 Meilen mit Akkumulatoren in Betrieb. Die Ladung erfolgt auf Strecken von 0,4 bis 1,2 Meilen, die Entladung auf einem Wege von 0,7 bis 1,8 Meilen. Da aber der Kontakt an allen Stellen des zuführenden Drahtes nicht gleichmässig ist, erhält der Wagen, wenn er in den Schuppen zurückgekehrt ist, noch eine Ergänzungsladung. Jeder Wagen führt 208 Zellen mit sich. Wenn die Batterie vollständig geladen ist, werden die Zellen zuerst in zwei Hälften parallel geschaltet und gleichzeitig ein Widerstand eingefügt. Dieser Widerstand wird dann allmählich verringert und die beiden

Halften schliesslich hinter einander geschaltet. Die finanziellen Ergebnisse sind, nach den offiziellen Berichten zu urteilen, günstig, da hierbei alle Einzelheiten in Betracht gezogen wurden, und die Mehrkosten des Akkumulatorbetriebes im Vergleich zu dem Zuleitungssystem übersteigen nicht $^4/_{10}$ Pfennig pro Meile.

Die Verbesserungen, welche möglich waren, um das Maximum der Kapazität und der Entladungsmengen in einem Akkumulator zu erhalten, konnten von Anfang an in drei Richtungen gesondert werden: die Typen, bei denen das wirksame Material zur Vergrösserung seines Volumens aufgestrichen wird, die Planté-Typen, bei denen die Oberfläche soweit vergrössert wird, als es überhaupt mit den verfügbaren mechanischen Hilfsmitteln nur möglich ist, und die Typen, die zum Zwecke einer schnelleren elektrischen Bildung mit chemischen Substanzen behandelt werden.

In der That sehen wir aus den aufgeführten Formen der erstgenannten Klasse, dass das Gewicht des wirksamen Materials, bei einer entsprechenden Abnahme der Unterhaltungskosten, bedeutend zugenommen hat. Da aber hierbei die mechanischen Arbeiten in Wegfall kommen, hat man die Uebelstände dadurch zu beseitigen gesucht, dass man die Elektroden in poröse oder durchbrochene Umschläge einhüllte.

Wieder wurde die Notwendigkeit anerkannt, das Material so porös wie möglich zu machen, damit der Elektrolyt freien Eintritt in die Zwischenräume der Platten haben kann. Da aber solche Materialien natürlich sehr schnell zerbröckeln, wurden von einigen Fabrikanten bindende Materialien organischen oder anorganischen Ursprungs dazu genommen. Wie weit und wie lange diese mechanischen oder chemischen Hilfsmittel ihren Zweck erfüllen werden, kann nur die Zeit lehren.

Ein anderes, oft versuchtes und auch patentiertes Mittel bestand darin, dass man aus einer Legierung von Blei mit anderen Metallen diese letzteren beseitigte. Aber mit einer bemerkenswerten Ausnahme ist dieses Verfahren aufgegeben worden, wahrscheinlich wegen der schwierigen Beseitigung der letzten Spuren des fremden Bestandteiles, denn sein Vorhandensein ist fur das gute Arbeiten der Zelle als sehr nachteilig befunden worden.

Was die Planté-Akkumulatoren anbetrifft, so gab es zwei Mittel, eine grössere Oberflache zu erhalten. Man machte entweder Platten aus Bleipartikelchen in krystallinischem Zustande oder man verwendete einfach gewöhnliches metallisches Blei, welches in Form von Bleistreifen mit oder ohne zentrales Gewebe eine grosse Oberfläche bot. Hierauf wurden die Platten chemisch behandelt, und zwar entweder so, dass man die Elektrode vorher irgend einer ätzenden Flüssigkeit aussetzte oder dass man die letztere gleich dem Elektrolyte beimischte. Einige von diesen Prozessen gaben sehr gute Resultate, während wieder andere, nachdem sie einige Jahre hindurch ausgezeichnet gewirkt haben, aufgegeben werden mussten.

Eine Zeitlang hegte man grosse Erwartungen von dem »Waddel-Entz«-Akkumulator, einer Verbesserung des Lalande-Chaperon Primärcouple, mit seiner positiven Elektrode aus fein zerteiltem, stark gepresstem Kupfer und der negativen aus elektrisch niedergeschlagenem Zink in einer Lösung von kaustischer Soda. Solche Batterien sind augenscheinlich mit Erfolg benutzt worden zu Strassenbahnen und Unterseebooten, da ihr Gewicht geringer ist als das der Bleiakkumulatoren. Es scheinen sich jedoch unvorhergesehene Schwierigkeiten eingestellt zu haben, denn man hört jetzt sehr wenig von dieser Konstruktion.

Wir treffen heutzutage die Akkumulator-Batterien fast in jedem Zweige der Industrie an, in welchem auch die Elektrizität ihre Anwendung findet, und das ist wegen der Vorteile, die sie gewähren und die auch anerkannt und gebührend gewürdigt worden sind, leicht erklärlich. Tausende von elektrischen Lichtanlagen und hunderte von elektrischen Zentralstationen zeugen für ihre Nützlichkeit, und in der Telegraphie, Telephonie und bei vielen anderen Einrichtungen sind sie eine wertvolle Aushilfe. Die Akkumulatoren verwirklichen gewissermassen die idealste Form eines Zugmittels. Die Einwände hinsichtlich des Kostenpunktes, die gegen ihre Verwendung rieten, Einwände, die in den vergangenen Jahren nur zu wohl begründet waren, sind allmählich niedergeschlagen worden, dank den Verbesserungen in der Herstellung und den Erfahrungen, die man in dieser langen Zeit gemacht und die nun ihrer Behandlung zu gute kommen. Solches wird durch die neuesten finanziellen Resultate in Hannover bestätigt.

Die grosse Zahl von elektrischen Booten übertrifft infolge ihrer leichten Lenkbarkeit ihre Nebenbuhler, die mit Dampf oder

Petroleum angetrieben werden, und die schwarzen und gelben elektrisch getriebenen Wägelchen in den Strassen Londons verlieren den Reiz der Neuheit immer mehr von Tag zu Tag und werden in kurzer Zeit zu den gewöhnlichsten Erscheinungen gezählt werden.

Wenn in der Entwickelungsgeschichte der Akkumulator-Batterien auch keine plötzliche überraschende Umwälzung eingetreten ist, so kann doch im allgemeinen ein wesentlicher Fortschritt nicht geleugnet werden. Die Macht der Thatsachen hat ihre Gegner zu Anhängern gemacht, während der Strom der öffentlichen Meinung stark zu ihren Gunsten floss.

REFERATE.

Ueber das elektrolytische Verfahren von H. Becker zur Herstellung glänzender Metallüberzüge. E. Ronco. L'Ind. électrochimique, n. Chem. Ztg. Rep. II. 2. 92.

Das Verfahren gestattet, Metallplatten, welche mit einem anderen Metalle überzogen sind, lediglich durch Elektrolyse herzustellen. Um z. B. versilberte Kupferbleche zu erhalten, dient als Kathode eine auf beiden Seiten versilberte und hoch polierte Kupferplatte, der durch Reiben mit trockner Schwefelblume eine schöne goldgelbe Farbe erteilt worden ist. In einen isolierenden Rahmen gefasst, welcher den Niederschlag von Metall am Rande verhindert, wird sie während einer sich nach der Menge des niederzuschlagenden Metalles und der Stärke des verwendeten Stromes richtenden Zeit in einem Silberbade der Elektrolyse ausgesetzt. Nachdem sie dann rasch in ein Bad, welches auf 1000 T. Wasser $^1/_3$ T. Salpetersäure enthält, getaucht ist, wird sie noch feucht zwischen Kupferanoden in ein Kupferbad gehängt. Hält man die Dichte des dieses durchfliessenden Stromes auf der richtigen Höhe und sorgt für entsprechende Bewegung des Elektrolyten, so erhält man ganz gleichmässig versilberte Kupferbleche von hohem Glanze, welche von der Kathode abgenommen und in derselben Weise wie durch Auswalzen erhaltene bearbeitet werden können. Ihre Herstellungskosten betragen etwa 2,40 Mk., während sich ihr Verkaufswert auf 6,40 bis 9,60 Mk. pro 1 kg stellt. Sie lassen sich zu den verschiedensten Gegenständen verwenden. Das Verfahren ist für alle Metalle brauchbar, welche sich in zusammenhängender Schicht niederschlagen. Man kann so Gegenstände der verschiedensten Art erhalten, die eine so schöne Politur, wie sie das Silber annimmt, besitzen.

Neuer elektrolytischer Alkali-Prozess. (Kraft und Licht. 1900. 10. 115.)

Kürzlich wurde eine Demonstration mit dem Hargreavas-Bird'schen elektrolytischen Alkali-Prozess in dem provisorischen Werke der General Electrolytic Patent Company, Limited, in Farnworth bei Widnes vorgenommen. Die benutzte elektrolytiscse Zelle ist sehr einfach. Die beiden Seitenwände von je 10 Fuss × 5 Fuss werden durch die kombinierten Diaphragmas und Kathoden gebildet. In dem engen Raum zwischen diesen Seitenwänden sind die Kohlenanoden plaziert. Die Anoden- und Kathodenflächen werden so geschlossen in Betrieb gesetzt. Das Natriumprodukt wird durch die Wirkung des elektrischen Stroms zu der ausgesetzten Oberfläche der Kathoden gebracht, wo es, einer Atmosphäre von Kohlensäure und feuchtem Dampf begegnend, sofort aufgelöst und zurückgedrängt wird. Daher ist durch Abfluss von der hundert Quadratfuss Kathodenoberfläche ein beständiger Strom einer starken Lösung von kohlensaurem Natron vorhanden, während das von den Anoden ausgehende Chlor unverdünnt zur Benutzung in der Bleichpulver- oder Chloratfabrik abgeleitet wird. So werden Natron und Chlor durch direkte Zersetzung von gewöhnlichem Salz ohne Einführung eines anderen Bestandteils und ohne Produktion eines unnützen Materials erzeugt. Ausgedehnte Werke werden in Middlewich, Cheshire, gebaut, wo ein grosses Terrain erworben wurde, welches unterwärts ein wertvolles Salzlager hat. Hier ist ein Kohlenschacht in grosser Nähe. In den Werken werden 250 Zellen eingerichtet, von denen jede 37 t Sodaasche und 68 t Bleichpulver jährlich erzeugen kann, und welche 37 pCt. nutzbaren Chlor, eine Gesamtleistung von über 9000 t Asche und über 16000 t Bleicherde enthalten.

Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe. (Die Elektrizität. 00. 3. 66).

Bei der quantitativen Bestimmung der Metalle auf elektrolytischem Wege verwendet man allgemein Kathoden aus kegelförmig oder cylindrisch gebogenem Platinblech, auf welche man unter Einhaltung geeigneter Stromdichte das Metall aus seiner Lösung niederschlagt. Als Anode dient ein spiralförmiger dicker Platindraht, der im Centrum des Kathodenkegels oder -zylinders steht. Clemens Winkler machte in den »Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft« darauf aufmerksam, dass bei dieser Anordnung die Stromdichte an der inneren Metallfläche grösser ist als an der äusseren, und dass dementsprechend sich auch der Metallüberzug überwiegend an sie absetzt. Alle Vorschläge, wie Durchlochung der

Kathode und gabelige Gestaltung der Anode vermochten dem Uebelstande nicht zu steuern oder ergaben kein festes Haften des Metallniederschlages. Es wurde nun beobachtet, dass, wenn man das Metall nicht auf der breitverlaufenden Fläche eines Platinbleches, sondern auf Platindraht niederschlägt, das Metall den Draht in einer in sich geschlossenen Schicht umhüllt. Es bildet sich gleichsam eine Rohre, deren Wandung man durch die fortdauernde Wirkung des Stromes fast beliebig verstärken kann. Die Ablagerung vollzieht sich mit grosster Gleichmässigkeit rings um den Kathodendraht, und es zeigt sich selbst bei minder kompakten Metallniederschlagen nicht die mindeste Neigung zum Abblattern. Infolgedessen wird die Kathodenoberflache nicht allein weit besser ausgenutzt, sondern man kann auch mit ungleich grosserer Stromdichte und deshalb weit schneller arbeiten, als mit einer konischen, zylindrischen oder auch schalenformigen Elektrode. Da ein Platindraht nur geringe Oberfläche darbietet, so ist bei Metallfällungen die Anwendung desselben in gestreckter Form ausgeschlossen. Dagegen wird der Zweck in überraschend vorzüglicher Weise erreicht, wenn man den Draht in Gestalt eines Gewebes verwendet. Besonders bemerkenswert is die bedeutende Abkürzung der Ausfällung, die im vierten Teil der sonst üblichen Zeit stattfindet. Nicht unwichtig ist, dass man auf diese Weise die Fällung des Kupfers auch aus schwefelsaurer Losung vornehmen konnte, sodass sich bei einiger Behendigkeit der Niederschlag mit Stromunterbrechung auswaschen liess.

Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Stromsammlern. (Zeitschr. f. Elektrot. 35. 454)

Der Zweck eines Apparates von R. Hopfelt in Berlin ist die Zeit des Abfalles der elektromotorischen Kraft am Ende der Entladung, sowie die Zeit des Anwachsens derselben am Ende der Ladung ohne Rücksicht auf die jeweilige Stromstärke dadurch zu bestimmen, dass bei der Messung die das Instrument durchlaufenden Strome in solcher Weise auf die Nadel einwirken, dass der Einfluss der Stromstärke auf die Klemmenspannung eliminiert wird.

Ist e_0 diejenige elektromotorische Kraft, welche ein Sekundärelement haben würde, wenn es im gleichen Ladungszustande längere Zeit hindurch weder Strom empfangen noch abgegeben hätte, w der innere Widerstand und p die Polarisation, so ergiebt sich die Klemmenspannung k aus der Gleichung

$$k = e_0 + i w + p,$$

worin i und p als positiv gelten, wenn i die Richtung des Ladestromes besitzt. Setzt man ferner $p = i \cdot f(t)$ worin f (t) irgend eine Funktion der Zeit bedeutet, welche sich zwar unmittelbar nach einer Aenderung der Stromstärke schnell ändert, jedoch jedesmal nach wenigen Sekunden wieder

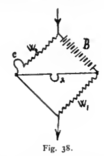


Fig. 38.

sehr nahe denselbe konstanten Wert e_p annimmt, so gilt mit Ausnahme sehr kurzer Zeiten unmittelbar nach der Stromänderung die Gleichung:

$$k = e_0 + i(w + c_p)$$
$$e_0 = k - i(w + c_p).$$

Nach dieser Gleichung lässt sich die Grösse e_0 durch die folgende Einrichtung jederzeit ermitteln (Fig. 37 u. 38). M_1 und M_2 sind die Magnetpole eines Weston-Voltmeters; die Spule desselben besitzt eine doppelte Wickelung S_1 und S_2. Die Batterie ist mit B bezeichnet und D ist die Dynamomaschine, von welcher die Batterie geladen wird, oder der Motor, welchen die Batterie treibt. W_1 ist ein kleiner, in die Hauptleitung eingefügter Widerstand, von dessen Enden die zur Spule S_1 führenden Drähte abgezweigt sind, während W_2 einen grossen, S_2 vorgeschalteten Widerstand bedeutet.

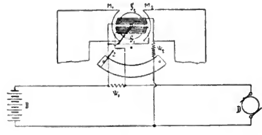


Fig. 37.

W_1 wird so bemessen, dass der Zeiger Z beim Durchgang beliebiger Ströme durch den Stromkreis B W_1 D B die einer Spannung von ca. 2 V pro Element, entsprechende Stellung nach jeder Stromänderung sehr schnell immer wieder einnimmt. Nach Versuchen kommt die Nadel stets nach ca. 2 Secunden zur Ruhe.

Gegen Schluss der Entladung nimmt jedoch c_p schnell einen relativ grossen Wert an, ebenso addiert sich am Schluss der Ladung, wenn Gase sich entwickeln, zu der gewöhnlichen Polarisation die Gaspolarisation, so dass der Zeiger zu dieser Zeit schnell zu fallen, bezw. zu steigen beginnt. Besonders auffallend ist der Anstieg bei der Ladung. Derselbe beträgt, gleichgiltig, ob die Stromstärke die dreifache oder nur ein Zehntel des gebräuchlichen Ladestromes ist, ungefähr 0,5 V, und zwar wird dieser Betrag in wenigen Minuten erreicht, so dass der Augenblick der vollständigen Ladung sehr scharf beobachtet werden kann.

Die beschriebene Einrichtung besteht demnach in der Verwendung eines nach Art der Differentialgalvanometer mit doppeltem Stromkreise gebauten Instrumentes, dessen eine Spule wie die Spule eines Voltmeters unter Verwendung eines entsprechenden Vorschaltwiderstandes direkt mit den Endpolklemmen der Batterie verbunden wird, während die andere Spule (wie zur Messung der Stromstärke) parallel zu einem Widerstande im Hauptstromkreis geschaltet ist. Die letztere Spule muss so an den betreffenden Widerstand angeschlossen sein, dass sie in gleichem Sinne vom Strom durchflossen wird wie die andere, sobald ein Entladestrom die Hauptstromleitung durchfliesst. Der Einfluss beider Spulen auf den Zeiger summiert sich in diesem Falle. Es ist dies erforderlich, da die Klemmenspannung hier kleiner ist als die elektromotorische Kraft.

Durchläuft bei derselben Schaltung die Hauptstromleitung ein Ladestrom, so ist die Stromrichtung in den Spulen die entgegengesetzte, und der Einfluss der mit den Klemmen der Batterie verbundenen Spule auf den Zeiger wird durch denjenigen der zweiten geschwächt. Es ist dies erforderlich, da die Klemmspannung in diesem Falle grösser ist als die zu messende elektromotorische Kraft.

Bei Anwendung dieser Messmethode zeigt der Zeiger durch plötzliches Steigen oder Fallen die Vollendung der Ladung oder Entladung der Batterie an, während er in der übrigen Zeit ohne Rücksicht auf den Strom im Hauptstromkreis eine nahezu gleichbleibende Stellung innehält.

Obzwar die Polarisation der Elemente etwa zwei Sekunden, nachdem der Ladestrom sich geändert hat, ihren konstanten Wert wieder erreicht, so erschwert doch dieser Umstand die Benützung des beschriebenen Instrumentes zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft. Diesem Uebelstande abzuhelfen, ist Hopfelt dadurch gelungen, dass er den Widerstand W_1, welchem parallel die Stromspule geschaltet ist,

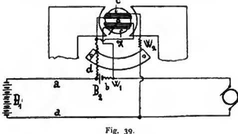


Fig. 39.

durch eine Hilfs-Akkumulatorenbatterie ersetzt (D. R. P. 99359). In Fig. 39 ist diese Neuerung dargestellt, und die Fig. 40 giebt diese Neuerung als Wheatstone'sche Brücke schematisch wieder.

Wenn man die Schaltung als eine Wheatstone'sche Brücke betrachtet, so erreicht man durch Einführung der zweiten Batterie B_2 in den Stromkreis b, dass sich bei jeder schnellen Aenderung des Ladestromes ebenfalls die Polarisation der Batterie B_2 ändert, so dass das Verhältniss $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ nicht gestört wird, also die falschen Angaben infolge der kurzen Polarisationsveränderungen vermieden sind.

Damit der Widerstand der Zusatzbatterie während der Zeit der Ladung bei gleichem Stromdurchgang annähernd konstant bleibt, ist es erforderlich, bei der Entladung der Hauptbatterie die Zusatzbatterie abzuschalten. Würde man die Hilfsbatterie mit entladen, so würde nachher bei der späteren Ladung die Polarisation in beiden Batterien gleichmässig ansteigen und das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ während der ganzen Zeit der Ladung konstant bleiben, so dass man kein Messresultat erzielen würde. Schaltet man dagegen die Hilfsbatterie bei der Entladung der Hauptbatterie ab, so dass die erstere stets bis zur vollen Gasentwicklung geladen bleibt, so bleibt die Polarisation dieser Batterie mit Ausnahme der kurzen Zeiten, in welchen sich der Ladestrom verändert, konstant. Verändert sich

nun a bei konstantem b, so tritt in der mittleren Brücke x eine veränderte Stromstärke auf, welche den Ladezustand erkennen lässt.

Bei der Schaltung Fig. 37 kann man auch noch auf die Schwierigkeit stossen, dass die Stromstärke, welche durch die Stromspule x fliesst, entsprechend den Stromstärken im Hauptstromkreise, am Anfang der Ladung das Zehnfache von der am Ende der Ladung auftretenden

Fig. 40.

Stromstärke beträgt, wenn man z. B. wie bei Strassenbahnbatterien die Ladung mit konstanter Spannung vornimmt.

In einem solchen Falle muss man nun auch zu der obigen Hilfsbatterie seine Zuflucht nehmen; man thut aber gut, wenn man die Schaltung Fig. 37 und Fig. 39 verbindet und vor oder hinter die Hilfsbatterie noch einen kleinen Widerstand mit einschaltet. Man erreicht dann, wenn auch der Ladestrom der Hauptbatterie stark ansteigt, doch nur eine geringe, aber genügende Zunahme der Spannungsdifferenz an den Klemmen der Stromspule und damit auch nur ein geringes Anwachsen des durchfliessenden Stromes.

Nimmt man z. B. als Hilfsbatterie eine Zelle, ist ferner der vorgeschaltete Widerstand 0,01 Ohm, die Ladespannung 2.5 V pro Zelle, und am Anfang der Ladung der Ladestrom 100 A, so beträgt die Spannungsdifferenz zwischen den Endpunkten der Stromspule 3.5 V. Wenn nun am Ende der Ladung ein Strom von nur 10 A durch die Hauptleitung fliesst, würde die Spannungsdifferenz dementsprechend 2,6 V sein. Wenn dagegen die Hilfsbatterie fehlen würde, würden die Spannungsdifferenzen zwischen Anfang und Ende der Ladung von 1 V zu 0.1 V schwanken, woraus man den Vorteil dieser Hilfsbatterie mit Leichtigkeit erkennen kann.

Bei Anwendung dieser Neuerung zeigt der Zeiger durch plötzliches Steigen die Vollendung der Ladung, indem durch die Brückenspule x der Strom schnell abfällt, wenn die Polarisationsspannung der Batterie B_1 einen der Polarisationsspannung der Batterie B_2 proportionalen Wert erreicht hat, oder mit anderen Worten, wenn die Batterie B_1 ebenfalls stark Gas entwickelt. Durch diese Bewegung des Zeigers wird der Zustand in Batterie B_1 erkannt und zwar bei völliger Ladung als auch während der Ladung.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Sammlerelektrode mit nachgiebigem Metallrahmen. — Fräulein Wilhelmine Graeber in Basel. — D. R. P. 107513.

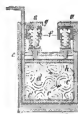


Fig. 41.

Der Rahmen *a* umgiebt den Bleirahmen *c*, in welchen die wirksame Masse *d* eingetragen wird. Gegen diese legt sich die bewegliche Leiste *h*, welche durch die im Gehäuse *f* eingeschlossenen Spiralfedern *g* gegen die wirksame Masse *d* gedrückt wird. Die Gehäuse *f* sind zur besseren Abdichtung mit Fett gefüllt.

Elektrode für Stromsammler. — H. Mildner und O. Pieschel in Löbtau bei Dresden. — D. R. P. 107514.

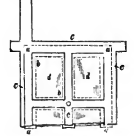


Fig. 42.

Eine fensterartig durchbrochene Aluminiumplatte *a* ist an den nicht von wirksamer Masse bedeckten Stellen mit einer Bleihülle *c* versehen. Die Ränder *b* der

Alminiumplatte ragen in die Masseblöcke *d* hinein und verhindern ein Herausfallen derselben.

Montierung von Thermoelementen für Messzwecke. — Hartmann & Braun in Frankfurt a. M.-Bockenheim. — D. R. P. 107515 (Zusatz zum Patente 106234).

Das durch Patent 106234 geschützte, aus mehreren Teilstücken bestehende und durch einen widerstandsfähigen Stab zusammengehaltene Schutzstück ist zur Aufnahme einer grösseren Anzahl von Thermoelementen mit einer dieser Anzahl entsprechenden Menge von Kanälen versehen.

Verfahren zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege. — Feodor Zürn in Berlin. — D. R. P. 107525.

Die Erze werden als Elektroden in einem aus einer Lösung von kohlensaurem oder karbaminsaurem Ammoniak bestehenden Bade der Einwirkung eines Wechselstromes unterworfen. Das metallische Platin wird hierdurch in verschiedene lösliche und unlösliche kohlensaure Salze übergeführt, die alsdann in Platinschwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können.

Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden. — v. d. Poppenburg's Elemente und Accumulatoren, Wilde & Co. in Hamburg. — D. R. P. 107725.

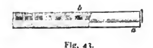


Fig. 43.

Die wirksame Masse liegt in Metalltrögen, die behufs besserer Stromabführung mit Querwänden *b* versehen sind. Am Boden jedes Troges ist zur Versteifung desselben eine Längsrippe *a* angebracht. Mit dieser liegt jeder Trog auf dem unter ihm stehenden auf. Hierdurch ist zwischen den einzelnen Trögen ein genügender Zwischenraum für den Zatritt des Elektrolyten zur wirksamen Masse geschaffen.

Sammlerelektroden aus Eisen. — Accumulatoren-Werke System Pollak in Frankfurt a. M. — D. R. P. 107727.

Die positive und die negative Elektrode werden durch Pressen von feuchtem Eisenpulver oder von Eisenverbindungen in Formen oder auf Kernen hergestellt, sodann ausgeglüht und schliesslich formiert. Das Eisenpulver oder die Eisenverbindungen können mit Salpetersäure oder andern Oxydationsmitteln angefeuchtet werden.

Verfahren zum Gerben unter Benutzung elektrischen Gleichstromes. — H. Zerener in Berlin. — D. R. P. 107866.

Die Stromrichtung des zum Gerben von Häuten benutzten elektrischen Gleichstromes wird entsprechend dem wachsenden Widerstand periodisch umgekehrt. Der Strom ist stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet. Die Umkehr der Stromrichtung erfolgt höchstens vier Mal in der Minute. Durch diese Massnahme soll die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure, welche bei der Benutzung von Gleichströmen eintritt, vermieden werden.

Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden. — Willy Bein in Berlin. — D. R. P. 107917.

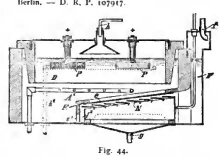


Fig. 44.

Die Einrichtung des elektrolytischen Apparates beruht auf übereinstimmender Grundlage mit dem in Patent 84547 beschriebenen Apparat. Sie zeigt das neue Merkmal, dass eine störungsfreie Ableitung sich entwickelnder Gase von jeder im Zellenunterteil befindlichen Elektrode bewerkstelligt wird, indem man die Elektroden durch einen schräg liegenden Rahmen überdeckt, welcher mit einem osmotisch durchlässigen Material, wie Asbest, Pergamentpapier u. s. w. belegt wird. Dieser Rahmen ist so gestaltet, dass die sich entwickelnden Gase völlig von dem die elektrischen Stromlinien enthaltenden Zellenraum abgeschlossen sind, während der Gang dieser Stromlinien durch die Einschaltung des Rahmens unbeeinflusst bleibt und die Flüssigkeit einen mechanisch ungehinderten Verkehr zwischen dem Raum unterhalb des Rahmens und demjenigen oberhalb desselben hat. In der Zeichnung sind *PP* die oberen, aus Kohle bestehenden Elektroden, die in die obere Schicht des Elektrolyten im Einsatz *D* eintauchen.

Der untere Rand von *D* bildet die obere Begrenzung der Mittelschichtzone, welche den grössten Teil der eigentlichen elektrolytischen Zelle A^1 einnimmt. Von dem Behälter A^1 ist die, die untere Elektrode *N* enthaltende Kammer A^2 durch den osmotischen Rahmen *E* abgesondert. Die aus irgend welchem geeigneten Material hergestellte Membran *e* bewirkt durch die schräge Unterfläche die Ablenkung der von unterhalb entwickelten Gase nach dem Abzugsschlot *F*, wo dieselben bei *f* abgesaugt werden. Die Ausschnitte e^1 am Rahmen *E* ermöglichen den Flüssigkeitsverkehr zwischen der Mittelschichtkammer A^1 und der gedeckten Kammer A^2.

Der mittelst des Apparates durchgeführte Betrieb während des Stromdurchganges erfolgt unter Aufrechterhaltung der Schichtenbildung derart, dass die zu zersetzende Elektrolytflüssigkeit behufs kontinuierlicher Ergänzung des Bades in der Mittelschichtkammer A^1 eingeführt wird, während die Ableitung der Produkte einesteils an dem Bodenanlass *g* unterhalb der unteren Elektrode *N* bezw. von der Kammer A^2 aus und andererseits durch die (Gas-) Ableitung *h* und h^1, welche in die Umgebung der oberen Elektroden *PP* eingesenkt ist, stattfindet.

Trockenelement mit Eisenchlorid als Depolarisator. — Anton Witzel in Wiesbaden. — D. R. P. 108153.

Die Kohlenelektrode ist mit einem Gemisch von Kohle und Braunstein, das mit Eisenchlorid getränkt

und mit einer durchlässigen Hülle, s. B. einem Gewebe eingeschlossen ist, umgeben. Die positive Elektrode aus Zinn, Eisen oder Zink wird, damit das Eisenchlorid bei offenem Stromkreise nicht auf diese einwirkt, durch eine als Diaphragma dienende Gypsschicht von der negativen Elektrode getrennt.

Verfahren zur Herstellung von Erdglühkörpern mit Hilfe der Elektrolyse. — Rudolf Langhans in Berlin. — D. R. P. 108296.

Zur Herstellung von Erdglühkörpern auf elektrolytischem Wege wird die Bildung des Erdüberzuges auf der Anode in Form eines organischsauren Erdsalzes bewirkt. Man verwendet beispielsweise als Elektrolyt eine wässerige Lösung von Thoriumammoniumoxalat und taucht die Platinanode möglichst zentral zu einer zylindrischen Kathode von bedeutend grösserer Fläche ein. Die Anode überwindet sich beim Durchleiten des elektrischen Stromes mit dem genannten Ueberzug, der entweder direkt oder nach Behandeln mit Salpetersäure durch Glühen in das Oxyd übergeführt wird.

ALLGEMEINES.

Die Verzinkung auf kaltem, elektrolytischem Wege. Das koniglich ungarische Staatswalzwerk in Zolyom-Brezo hat die kostspielige und wenig zweckdienliche Feuerverzinkung, die es für Rohre lange Zeit angewendet hat, aufgegeben und sich auf Verzinkung auf kaltem, elektrolytischem Wege unter Anwendung von Aluminium eingerichtet. Die Anlage arbeitet vorläufig mit 1000 Ampère Stromstärke und werden in drei Behältern Rohre in Normallängen bis 5 m von 1/2" bis 9", Bleche, Schrauben und Kleinzeug aufs Schönste und Tadelloseste verzinkt. Bei der Einrichtung wurden die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrotechnik und Elektrochemie verwertet und dadurch eine sehenswerte Anlage geschaffen. Bei Uebergabe der Anlage von Seite der Firma Paul Kollerich und Söhne in Budapest waren bereits über 2000 Stück Rohre verschiedener Dimensionen innen und aussen tadellos verzinkt worden, ohne dass die Anoden merklich dünner geworden wären. Wer den riesigen Verbrauch an Zink bei Verzinkung eines gleichen Quantums auf heissem Wege kennt, wird mit Recht von diesem Ergebnis überrascht sein.

Elektrolytisch gewonnene Doppelbleche. Während das elektrolytisch aus Bädern niedergeschlagene Metall, namentlich Kupfer, zwar sehr rein, aber auch sehr brüchig ist und erst durch Umschmelzen oder Walzen Zähigkeit gewinnt, lässt sich bei geeigneten Bedingungen ein ohne weiteres heurbeitetes Metall erhalten, und man kann sogar das ausgeschiedene Blech mit einem anderen Metall überziehen, was s. B. versilberte Kupferbleche ungemein billig herzustellen erlaubt. Nach einer Notiz in den »Mitteilungen des Verein deutscher Kupferschmiede« schlägt H. Becker auf einer mit Schwefelblumen bis zur Goldfarbe eingeriebenen hochpolierten versilberten Kupferplatte zunächst eine dünne Silberschicht nieder, spült in ganz verdünnter Salpetersäure und hängt die Platte mit der Silberschicht in ein Kupferbad. Bei richtiger Stromdichte und genügender Bewegung der Lösung erhält man ein versilbertes, geschmeidiges Kupferblech, welches mit der Hochglanzseite aufliegt und leicht abgenommen werden kann. Becker behauptet, dass sein Verfahren auch für andere Metalle brauchbar ist.

Füllmasse für Trockenelemente. Eine von B. Fischer (laut Breslauer Laboratorium-Bericht) untersuchte und berechnete Füllmasse, die sich für Klingelbatterien bewährt, hatte nach dem »Bayer. Ind.- und Gewerbebl.« folgende prozentige Zusammensetzung: Calciumchlorid kryst. $CaCl_2 + 6H_2O$ 30 pCt., Calciumchlorid granuliert 30 pCt., Ammoniumsulfat 15 pCt., Zinksulfat kryst., zu $SO_4 + 7H_2O$ 25 pCt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Herm. Dr. phil. Walter. Dozent der Chemie am Technikum Altenburg. **Repetitorium der Chemie für Techniker.** Mit eingedruckten Abbildungen. Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig.

Das vorliegende Werk zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass es in knapper und präziser Darstellung stets das Wichtigste hervorhebt, und dass alle nebensächlichen Thatsachen und theoretischen Streitfragen keine Erwähnung gefunden. Es ist nur das absolut Notwendige, dieses aber hinreichend erschöpfend wiedergegeben, und gerade darin liegt der Hauptvorzug des Werkes. Es wird dem Lehrenden für seinen Vortrag Anhaltspunkte gewähren, dem Lernenden dagegen sich bei seinem Studium nützlich erweisen; aber auch der Laie kann dasselbe als Nachschlagebuch mit Vorteil benutzen, und empfehlen wir dasselbe deshalb der Beachtung unserer Leser.

Weil, Dr. Th., dipl. Ingenieur. **Neuere Bogenlampen, deren Mechanismus und Anwendungsgebiete.** Leitfaden durch das Gebiet der modernen Bogenlampentechnik. In gemeinfasslicher Darstellung. Mit 120 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis broschiert Mk. 3,50.

Die Firma **Franz Seiffert & Co.**, Maschinenfabrik, Berlin und Eberswalde, Spezialfabrik für Rohrleitungen für Hochdruck, technisches Bureau für Dampf- und Fabrikanlagen, versendet soeben ihr neues, durch äusserst gediegene Ausstattung sich auszeichnende Taschenbuch für Ingenieure und Elektrotechniker. Dasselbe enthält alle diejenigen Daten und Angaben, welche den vorgenannten Technikern bei ihren Arbeiten im Bureau und im Betriebe täglich vorkommen. Ganz speziell sind noch allgemeine Gesichtspunkte über die Ausführung von Hochdruckleitungen, welche in den modernen Anlagen je eine so grosse Rolle spielen, beigegeben; ebenso ein Aufsatz über die Verwendung von Kupferröhren zu Dampfleitungen nach Geh. Rat C. Reuleaux. Neben den Abhandlungen, Preis- und sonstigen Tabellen für den täglichen Gebrauch ist noch Papier zu Konstruktionszeichnungen, für Pausen, Chiffre-Notizen, sowie ein vollkommenes Notizbuch nebst Kalendarium in dem Taschenbuch enthalten, das somit allen Anforderungen gerecht wird, die an ein brauchbares Handbuch gestellt werden können. Dasselbe ist noch deshalb von besonderem Interesse, weil eine im Verein deutscher Ingenieure gebildete Kommission im Begriff ist, neue Normalien für Hochdruckleitungen aufzustellen. Exemplare des Buches sind durch die Polytechnische Buchhandlung, Berlin, Mohrenstr., zu beziehen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. F. 12407. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12. K. 17359. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — Josiah Wickliffe Kynaston, Oak Terrace Beech Street, Liverpool Engl. Vertr.: C. Fehlert & G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. A. 6715. Herstellung von Sammlerelektroden. — Akkumulatorenwerke, System Pollak, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 253.

Kl. 21. B. 25429. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21. B. 25248. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Gemischen verschiedener Oxyde. — Wilh. Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21. S. 12584. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Otto Siedentopf, Berlin, Behrenstr. 53.

Kl. 21. A. 8572. Selbstthätiger Ausschalter für an die Elektroden des Betriebstromes (Lichtleitung) angeschlossene elektrische Heizkörper bei Elektrolyt-Glühlicht. — Richard Adam, Friedenau bei Berlin, Saarstrasse 15.

Kl. 21. J. 5377. Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner, Stockholm, Vertr.: Ernst Liebing, Berlin, Oranienstr. 59.

Kl. 21. W. 14889. Selbstthätiger elektrolytischer Stromunterbrecher; Zus. z. Anm. W. 14730. — Dr. Arthur Wehnelt, Charlottenburg, Leibnizstr. 68.

Kl. 40. H. 23248 Elektrisch beheizter rotierender Schmelztiegel. — Francis Edward Hatch, Norway, Kreis Dickson, Staat Michigan, V. St. A., Vertr.: Carl O. Lange, Hamburg.

Kl. 40. E. 5710. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. Georg Eschellmann, Petersburg. Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 40. B. 25880. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen. — Paul Bergsoe, Kopenhagen; Vertr.: Meffert und Dr. Sell, Berlin, Dorotheenstr. 22.

Kl. 48. M. 17248. Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äussere Stromzuführung. — Eduard Mies, Heidelberg.

Kl. 48. R. 13542. Verfahren zur elektrochemischen Metallfärbung. — Josef Rieder, Leipzig, Raufische Gasse 11.

Kl. 48. C. 8755. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl.; Zus. z. Anm. C. 8540. — »Columbus«, Elektricitätsgesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Erteilungen.

Kl. 12. 111574. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Dr. W. Stelzer, Kol. Grunewald b. Berlin, Boothstr. 13.

Kl. 12. 111667. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Bariumoxyd und Bariumsulfid im elektrischen Ofen. — Ch. Sch. Bradley, Avon und Ch. B. Jacobs, East Orange, V. St. A.; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 12. 111912. Verfahren zur Ausarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler. — Akkumulatoren- und Elektricitätswerke-Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boeze & Co., Berlin.

Kl. 21. 111579. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen. — M. Boehm, Berlin, Georgenstr. 44.

Kl. 21. 111657. Thermosäule mit elektrischer Heizquelle. — Dr. L. Gottscho, Charlottenburg, Stuttgarterpl. 4.

Kl. 21. 111688. Verfahren zur Isolierung unterteilter Eisenteile u. dgl. von elektrischen Maschinen. — F. Leconte, Herstal nächst Lüttich; Vertr.: C. Fehlert & G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. 111899. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfäden. — F. Danner, Berlin, Spenerstr. 30.

Kl. 21. 111900. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Beleuchtungskörper. — F. Danner, Berlin, Spenerstr. 30.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. 131639. Einsatzstern mit dreieckigem Querschnitt für galvanische Elemente. Elektrischer Gasfeuerzünder, G. m. b. H., Berlin. — E. 3765.

Kl. 21. 132436. Galvanisches Element, bei welchem durch Luftdruck die Elektrolyte aus einem Vorratsbehälter in das Batteriegefäss gepresst werden. »Helios«, Aktiengesellschaft für automatische Sonnenschutzvorrichtungen, Berlin. — H. 12621.

Dr. Alb. Lessing, Nürnberg,

Fabrik galvanischer Kohlen,
empfiehlt als Spezialität:

Kohlen-Elektroden in allen Grössen für elektrochemische Werke.

Beleuchtungskohlen, Trockenelemente.

Für Accumulatoren:

Reine eisen- u. arsenfreie Schwefelsäure

in allen Stärken, hergestellt aus reinem Schwefelwasserstoff, fabriziren als Spezialität und offerieren billigst

Walther Feld & Co., G. m. b. H.,
Chemische Fabrik zu Hönningen a. Rh.

Jsolir-Lack
A. W. Andernach, Beuel.

Ferrosilicium

in regelmässigen Bezügen von 25 Tonnen monatlich,

zu kaufen gesucht.

Gefl. Offerten sub 573 an die Exped. d. Ztg. erbeten.

Grundstücke

an **Hauptbahnstrecke**, Bahnanschluss vorhanden, **mitten** in **industriereicher Gegend Westfalens** gelegen, zur Anlage von Fabriken jeder Art vorzüglich geeignet, da **elektrische Energie** bis zu mehreren hundert Pferdestärken zu gewerblichen Zwecken und für Beleuchtung noch abgegeben werden, zu **verkaufen** oder auf längere Reihe von Jahren gegen geringe Entschädigung zu **verpachten.**

Gefl. Offerten unter **K. L. 7704** an **Rudolf Mosse, Köln** erbeten.

Ein grösserer Posten

Carborundum

zu kaufen gesucht.

Offerten sub Chiffre **E. Z. 591** an die Expedition dieser Zeitschrift.

Sämmtliche

Schiefer-Artikel

für **Elektrotechnik** liefern
die
Herzogl. Griffelbrüche
in **Steinach** (Thüringen).

Platinarbeiter und Bleilöther

auch bewandert in allen Kupfer- und Blecharbeiten, **sucht Stelle als**

Bleilöther oder Reparateur

in Säure-, Dynamit- oder chemischen Fabrik. Ia. Zeugnisse stehen zu Diensten.

Gefl. Offert. unt. Chiffre **M. c. 2786 Q** an **Haasenstein & Vogler, Basel** (Schweiz).



W. Holzapfel & Hilgers,

BERLIN SO., Köpenickerstrasse 33a.

Maschinen-Fabrik	Blei-Giesserei.
Spezialität:	Spezialität:
Giessmaschinen und	Leere Bleigitter.
Formen für Accumulatoren-Fabriken.	Rahmen für Masseplatten.
	Oberflächenplatten für Planté-Formation.
Formen für Isolir-Material.	Alle Bleifournituren f. Accumulatoren.

Referenzen von ersten Firmen der Accum.-Branche.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 5. 1. August 1900.

ÜBER ELEKTROLYSE OHNE ELEKTRODEN.

(Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Rud. v. Heuser.)*)

Von *Albrecht Heil* in Frankfurt a. M.

Der Gedanke, Elektrolyte ohne Elektroden und dennoch durch den elektrischen Strom zu zersetzen, ist meines Wissens neu; ob praktisch durchführbar, das möge durch nachstehende Zeilen erwogen werden.

Wird ein Leiter der Elektrizität an einem magnetischen Felde oder an einem Stromkreise vorbeigeführt oder umgekehrt, so entsteht in dem Leiter ein elektrischer Strom, welcher eine im voraus bestimmbare Stärke besitzt. Die Möglichkeit, auf diese Weise in einer Lösung (Elektrolyt) Elektrizität zu erzeugen, ist also anscheinend vorhanden, wenn auch Elektrolyte Leiter zweiter Ordnung sind, jedoch bei der Voraussetzung, dass dieselben wirklich Leiter sind.

Diese Aussicht führte Herrn v. Heuser auf die Idee, Elektrolyte ohne Elektroden zu zersetzen.

Zu diesem Zweck giebt er verschiedene Methoden an, die jedoch samtlich auf dem von ihm zuerst angeführten Beispiel beruhen, die Ankerdrähte einer Dynamomaschine (diejenigen Drähte einer Dynamo, welche um den stromerzeugenden rotierenden Anker, Trommel etc. gewickelt sind) durch »hohle Drähte«, d. i. Röhren zu ersetzen. Diese mit einander verbundenen Röhren müssten natürlich Nichtleiter der Elektrizität sein und wären mit der betr. Flüssigkeit zu füllen.

*) s. diese Zeitschrift 1900. III. 51.

Bei der Bewegung der gefüllten Röhren oder der Flüssigkeit zwischen den Magnetpolen müsste in denselben, nach obiger Voraussetzung, notwendigerweise Elektrizität entstehen.

Ich beschränke mich nun in meinen weiteren Ausführungen auf diese (von mir getaufte) »elektrolytische Hohldrahtdynamo«, weil dieselbe Betrachtungen am einfachsten gestattet und die Spezialkonstruktionen ja doch durchweg auf genau dem gleichen Prinzip beruhen.

Herr v. Heuser giebt jedoch zu, dass an eine praktische Ausführung einer solchen Maschine nicht zu denken sei, weil der Leitungswiderstand der Flüssigkeiten Metallen gegenüber zu gross wäre. Daher hat er sich solche Konstruktionen erdacht, welche einen grossen Querschnitt des Flüssigkeitsleiters gestatten. Doch auch bei grösserem Querschnitt der Flüssigkeiten dürften sich bei den bald erreichten Grenzen die Schwierigkeiten des Leitungswiderstandes ernstlich bemerkbar machen.

Ich erwähne hier beispielsweise, dass, wenn man den Leitungswiderstand des Quecksilbers zu 100 annimmt, derjenige von Eisen 13, von Aluminium 3,2, von Kupfer 1,8, von Silber 1,6 gross ist; dagegen hat Schwefelsaure, spez. Gewicht 1,1, bei 0° 18000, bei

28° 9200, Salpetersäure, spez. Gewicht 1,36, bei 0° 26700, bei 30° 15300, Kupfervitriollösung, 8% $CuSO_4 + 5 H_2O$ in 100 Wasser gelöst, bei 14° 328000, Zinkvitriollösung, 60 $ZnSO_4$ in 100 Wasser gelöst, bei 10° 444000, bei 40° 132000, Kochsalzlösung, gesättigt, ungefähr wie Zinkvitriollösung bei 15° etc.

Da nach dem Ohm'schen Gesetze die Stromstärke der elektromotorischen Kraft direkt und der Summe des Widerstandes, welche der Strom im Erzeuger und in dem äusseren Stromkreise erfährt, umgekehrt proportional ist, die elektromotorische Kraft der Dynamo aber in verhältnismässig geringen Grenzen sich nur bewegen kann, so muss der etwa in dem flüssigen Leiter entstehende Strom, selbst bei den Spezialkonstruktionen der »elektrolytischen Hohldrahtdynamo«, eine so geringe Stärke bekommen, dass seine Grösse praktisch fast gleichbedeutend mit Null wäre.

Angenommen, es entstehe aber in den Hohldrähten (oder in den breiten Kanälen) wirklich ein Strom von zersetzungsfähiger Stärke, so müsste man sich doch ernstlicher fragen, wie ist der Verlauf desselben, und wie könnte demnach die Wirkung sein. Darüber sagt Herr v. Heuser Seite 53 letzter Absatz, links: »Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, wo die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte aus dem Ionenzustande vor sich geht.

»Allgemein werden sich die Elektroden (welche ?) — v. H. will wohl sagen, die Stelle, welche die Elektroden vertreten soll — dort befinden, wo zwischen zwei Querschnitten des Elektrolyten die grösste Potentialdifferenz, zum mindesten aber eine elektromotorische Kraft in der Hohe der Zersetzungsspannung besteht.« (Die letzten Worte habe ich im Sinne v. Heuser's deutlicher gesagt.) Diese Zersetzungsspannung wäre z. B. da zu suchen, wo bei einem in sich geschlossenen Magneten die grösste Kraft herrscht. Die grösste Differenz befindet sich bei dem hufeisenförmigen Magneten natürlich am Ende der Pole a b,



während c neutral ist. Könnte man die Pole a b vollkommen vereinigen, etwa so



dann wäre die Stelle zwischen a × b auch neutral, hingegen die grösste Differenz an den Stellen d e zu finden. In gleicher Weise würde sich die Differenz der geschlossenen Hohldrähte (oder Kanäle) bemerkbar machen.

Aber genau so, wie bei dem Magneten weder die neutralen Stellen, noch die magnetisch stärksten Stellen nicht scharf begrenzt sind und nicht scharf begrenzt sein können — genau gerade so können in dem flüssigen Leiter weder die neutralen Stellen, noch die zersetzungsfähige Potentialdifferenz scharf begrenzt sein. Eine elektrolytische Zersetzung kann aber nur dann vor sich gehen, wenn, wie bei den bisher dafür bekannten Vorrichtungen, scharfe Uebergänge vorhanden sind. In dem elektrolytischen Bade (wässerig oder feuerflüssig) werden diese scharfen Uebergänge durch die Elektroden (Leiter erster Ordnung) in Verbindung mit dem Elektrolyten (Leiter zweiter Ordnung) hergestellt; und da komme ich nun auf die Kardinalfrage: sind die Leiter zweiter Ordnung wirkliche Leiter der Elektrizität im eigentlichen Sinne des Wortes »Leiter«?

Es ist lange darüber gestritten worden, ob ein Elektrolyt nur unter gleichzeitigem Transport der Ionen leiten könne, oder ob man ihm neben der elektrolytischen eine, wenn auch geringe, metallische Leitung zuschreiben könne und müsse.

Faraday war zu Beginn seiner grossen Untersuchungen eher geneigt, diese Frage bejahend zu beantworten, und Despretz sowie Foucault waren lange bemüht, das metallische Leitvermögen der Elektrolyte experimentell nachzuweisen.

Despretz konstruierte eine kleine Zersetzungszelle, die sich auf dem Objektivtischchen eines Mikroskopes befand und deren Elektroden durch feine Platindrähte gebildet waren. Diese Zersetzungszelle wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und ein äusserst schwacher Strom durch dieselbe geleitet. Verband er die beiden Elektroden mit einem empfindlichen Galvanometer, so beobachtete er eine Ablenkung der Magnetnadel. Der Strom ging also zweifellos durch das Wasser hindurch, und doch war absolut keine Gasentwickelung zu bemerken. Despretz zog auf Grund dieses Versuches den Schluss, dass das metallische Leitungsvermögen des Wassers und wässeriger Lösungen (Elektrolyte) erwiesen sei. — Damit war festgestellt, dass die Elektrolyte wirkliche Leiter seien.

Aber schon de la Rive erhob gegen diese Schlussfolgerung das Bedenken, dass

das Ausbleiben der Gasentwickelung keineswegs auf das Nichtvorhandensein einer Wasserzersetzung zu schliessen gestatte. Dass dieselbe angesichts der geringen Intensität des angewendeten Stromes eine geringfügige sein musste, liegt auf der Hand. Die kleinen Gasmengen konnten sich in dem Wasser ungesehen verlieren, auflösen etc., sie konnten auch durch das Platin occludiert sein. Jedenfalls musste erst das Nichtvorhandensein einer Polarisation (Ladung der Platinelektroden durch Gasaufnahme, wie bei einem Akkumulator) einwandsfrei erwiesen werden, ehe man den Schluss von Despretz für bündig halten konnte.

Van Breda und Logemann wiederholten den Versuch von Despretz und zwar mit dem gleichen Erfolge; auch sie erhielten einen deutlichen Ausschlag des Galvanometers, ohne dass sie bei der mikroskopischen Betrachtung der Elektrodendrähte auch nur die geringste Spur einer Gasentwickelung wahrnehmen konnten. Als sie aber die Stromquelle ausschalteten, so dass die Zersetzungszelle allein mit dem Galvanometer in Verbindung blieb, zeigte dieses einen nahezu gleich grossen, aber entgegengesetzten Ausschlag wie vorher. — Dadurch war die Polarisation, also auch die Ueberführung der Ionen zu den Elektroden erwiesen und somit festgestellt, dass in jedem Elektrolyt die Leitung der Elektrizität nur unter gleichzeitigem Transporte der Ionen zu den Elektroden stattfinden kann, dass wir mithin jedes Ion als den Träger einer bestimmten Elektrizitätsmenge betrachten müssen. Der Strom schafft die freien Ionen an die Grenzflächen (Elektroden) des Elektrolyten, wobei keinerlei chemische Arbeit zu leisten ist.

Es könnte nun auf den ersten Blick erscheinen, als ob die Stromleitung und die Elektrolyse sistiert werden müssten, sowie die ursprünglich freien Ionen aus der Lösung an deren Grenzflächen transportiert sind. Dem ist aber keineswegs so. Es wird sich vielmehr in dem Masse, als ursprünglich freie Ionen fortgeführt werden, eine neue Quantität Salz in freie Ionen zerlegen, diese werden ihrerseits an die Elektroden geführt, wodurch wieder eine neue Quantität des Elektrolyten zum Zerfalle der Ionen genötigt wird, und in dieser Weise wird sich der Prozess fortentwickeln, bis der Elektrolyt vollständig, oder doch wenigstens nahezu vollständig, zersetzt ist.

Die eigentliche chemische Arbeit bei der Elektrolyse wird erst geleistet, wenn die Ionen an den Elektroden, denen von der Stromquelle aus stets frische Elektrizität zuströmt, ihre elektrostatischen Ladungen abgeben und sich im elektrisch neutralen Zustande abscheiden.

Somit ist es bis zur gegenteiligen Beweisführung gänzlich ausgeschlossen, dass nach der Idee des Herrn v. Heuser Elektrolyte zersetzt werden können.

EIN PRIMÄR WIE SEKUNDÄR BENUTZBARES GALVANISCHES ELEMENT MIT ELEKTROLYTEN VON UNVERÄNDERLICHEM LEITUNGSVERMÖGEN.

Von *Ernst Waldemar Jungner.*

Viele Mängel der bisherigen primären wie sekundären Elemente lassen sich im allgemeinen darauf zurückführen, dass der Elektrolyt beim Durchgange des Stromes in Bezug auf chemische Zusammensetzung oder Konzentration Veränderungen erleidet.

Hieraus folgt auch, dass die Bestandteile des Elektrolyten wie die der wirksamen Masse der Elektroden in ihrem Aggregatzustande verändert werden. Der Bleiakkumulator, sowie auch das Lalande'sche sekundäre Element (Kupferoxyd und Eisenoxydhydrat in Alkali) bilden in dieser Beziehung eine Ausnahme nur insofern, als der Elektrolyt allerdings der chemischen Beschaffenheit nach nicht verändert wird, wohl aber in Bezug auf Konzentration und Volumen. Das in dem ersteren Falle in dem Bleisulfat befindliche Radikal (SO_4) wie das eine im letzteren Falle im Eisenoxydhydrat ($Fe(OH)_3$) befindliche Hydroxydradikal (OH) bilden beim Durchgang des Stromes den Bestandteil bald eines flüssigen, bald eines festen Stoffes. Eine Aenderung

des Elektrolyten ist auch bei Cailletets und Colleardaus Gaskompressionselement mit Platinelektroden vorhanden.

Die vorliegende Anordnung bezweckt demgegenüber, ein Primär- bezw. Sekundärelement zu schaffen, in welchem der Elektrolyt sich weder in seiner Zusammensetzung noch in seiner Konzentration ändert. Hiernach wird der Elektrolyt nur die Rolle eines Leiters zwischen den Elektroden spielen, und es braucht, da er ja nicht zersetzt wird, nur eine verhältnismässig geringe Menge desselben in das Element gefüllt zu werden.

Um den angegebenen Zweck zu erreichen, ist es erforderlich, dass der Elektrolyt bei der Elektrolyse nur die Bestandteile des Lösungsmittels, des Wassers, abscheidet und wieder aufnimmt, dass die wirksame Masse beim Durchgang des Stromes den Sauerstoff (oder das Hydroxyd) direkt aufnimmt oder abgiebt und dass der Stromleiter, welcher die wirksame Masse erforderlichenfalls trägt, nicht angegriffen wird.

Die vorliegende Anordnung gründet sich daher auf die einfache Uebertragung des Sauerstoffes (oder des Hydroxyds) von der wirksamen Masse der einen Elektrode auf auf die der anderen.

Jedes in Wasser lösliche Hydrat irgend eines Metalles, dessen Metallradikal Wasser zerlegt, kann als Elektrolyt benutzt werden. Es eignet sich hierzu z. B. ein Alkalihydrat (Kali, Natron).

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kalihydrat finden bekanntlich folgende Reaktionen statt:

$$\begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} = \begin{Bmatrix} K \\ K \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} K \\ K \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} HOH \\ HOH \end{Bmatrix} = 2\ KOH + H_2$$

$$\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix} = H_2O + O.$$

Man ersiebt hieraus, dass die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten unverändert bleibt, und dass das Ergebnis eine einfache Zersetzung und Wiederbildung von Wasser ist.

Als wirksame Masse sind verwendbar in dem Elektrolyten unlösliche, nicht Wasserstoff frei machende, fein zerteilte (chemisch oder elektrolytisch gefällte) Metalle, deren Hydroxydverbindungen in dem Elektrolyten nicht bestehen können, d. h. von dem Elektrolyten in Oxyd und Wasser zersetzt werden, oder Sauerstoffverbindungen von solchen Metallen.

Benutzt man z. B. an der einen Elektrode fein zerteiltes Kupfer (Cu), an der anderen Kupferoxyd (CuO), so entsteht beim Entladen folgende Reaktion:

$$2\ CuO + 2\ KOH + 2\ Cu = Cu_2O + K_2O + 2\ CuOH.$$

K_2O nimmt 1 Molekül Wasser auf und bildet damit 2 KOH, wogegen 2 CuOH, das in Alkali nicht beständig ist, 1 Molekül Wasser abgiebt und in $Cu_2O + H_2O$ zerlegt wird. Die ganze Reaktion ist mithin folgende:

$$2\ CuO + 2\ KOH + 2\ Cu = Cu_2O + 2\ KOH + Cu_2O.$$

Hieraus ersiebt man, dass der Elektrolyt nicht die geringste Veränderung seiner chemischen Zusammensetzung, seiner Konzentration oder seines Volumens erleidet.

Als Träger der wirksamen Masse eignen sich besonders Nickel oder Kupfer oder im allgemeinen solche Metalle, deren Sauerstoffverbindungen in Alkali unlöslich sind.

Ein dem Vorstehenden entsprechendes Element kann folgendermassen aufgebaut sein. Die positive Elektrode enthält in einem Netz aus Nickeldraht eine poröse Masse, bestehend aus einem, mit einem Bindemittel versetzten, pulverförmigen Silbersuperoxyd (sogenanntes »ozonisiertes« Silber). Das Netz ist mit einem darin eingeflochtenen Leitungsdraht zur Ableitung des Stromes versehen. Die negative Elektrode bildet ein Kupfernetz, in das fein zerteiltes Kupfer gepresst und das im übrigen wie die obengenannte Elektrode hergestellt ist. Die einzelnen Elektroden werden in einem Ebonitgefäss abwechselnd nebeneinander gestellt und durch dünne, mit Alkalilösung angefeuchtete Asbestpapierlagen getrennt.

Die Ableitungsdrähte der gleichartigen Elektroden werden miteinander verbunden und mit Polklemmen versehen. Die Oeffnung des Gefässes wird mit einer geeigneten steinartigen Masse bedeckt, welche mit einem Loch für den Abzug von Gasen versehen ist. Die Gasentwickelung kann jedoch nur bei Ueberladung vorkommen. Das Loch wird durch einen Pfropfen aus Kautschuk und dergl. geschlossen.

Bei Entladung des so zusammengesetzten Elements entstehen folgende Reaktionen:

$$Ag_2O_2 + 2\ KOH + 2\ Cu = Ag_2O + K_2O + 2\ CuOH$$
$$K_2O + H_2O = 2\ KOH$$
$$2\ CuOH = Cu_2O + H_2O$$

oder zusammengezogen:

$$Ag_2O_2 + 2\ KOH + 2\ Cu = Ag_2O + 2\ KOH + Cu_2O.$$

Die elektromotorische Kraft entspricht hier

0,93 Volt. Ist noch Cu vorhanden für Reaktion des Silberoxyds, so ensteht folgende Reaktion:

$$Ag_2O + 2\ KOH + 2\ Cu = Ag_2 + 2\ KOH + Cu_2O.$$

Diese Reaktion erzeugt eine elektromotorische Kraft von 0,65 bis 0,7 Volt.

Leitet man nach der Entladung einen Strom in entgegengesetzter Richtung durch das Element, so finden die oben genannten Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge statt:

$$2\ Ag + 2\ KOH + Cu_2O = 2\ AgOH + K_2O + 2\ Cu$$
$$K_2O + H_2O = 2\ KOH$$
$$2\ AgOH = Ag_2O + H_2O$$

oder zusammengezogen:

$$2\ Ag + 2\ KOH + Cu_2O = Ag_2O + 2\ KOH + 2\ Cu$$

und darauf:

$$Ag_2O + 2\ KOH + Cu_2O = Ag_2O_2 + KOH + 2\ Cu.$$

Man ersieht hieraus, dass der Elektrolyt in keiner Beziehung verändert wird, und dass das Endergebnis des Stromdurchganges eine einfache Sauerstoffüberfuhrung zwischen den wirksamen Massen ist.

Es ist klar, dass, wenn man einer der wirksamen Massen, z. B. der negativen, ein Metalloxydhydrat bezw. Metalloxydulhydrat, z. B. Fe $(OH)_2$, das in Alkali bestehen kann, zusetzt, die positive mit der entsprechenden Menge Hydrat eines Metalles mit denselben Eigenschaften, z. B. Mn $(OH)_4$ (Mangansuperoxydhydrat), zu versehen ist, damit nicht beim Durchgange des Stromes an dem anderen Pol die entsprechende Menge Hydroxyd (ein Hydroxydradikal) ohne Aufnahme ausgeschieden wird.

Beim Hinzusetzen der oben genannten Hydroxydverbindungen zu den wirksamen Massen entsteht folgende Reaktion:

$$Fe\ (OH)_2 + KOH + M_n\ (OH)_4 = Fe\ (OH)_3 + KOH + Mn\ (OH)_3.$$

Beim Laden entstehen offenbar entgegengesetzte Reaktionen.

Man sieht, dass auch hier der Elektrolyt unverändert bleibt, und dass beim Durchgange des Stromes nur eine einfache Hydroxydübertragung von der einen Elektrode nach der andern stattfindet.

Um die Vorzüge und Eigenschaften des hier beschriebenen Sammlers näher zu erläutern, sei Folgendes erwähnt:

Der Sammler liefert eine elektrische Energie von 40 bis 50 Wattstunden pro Kilogramm Totalgewicht und erzeugt hierbei einen Strom von 5 bis 10 Watt pro Kilogramm. Das geringe Gewicht des Sammlers ist zum Teil eine Folge des geringeren Gebrauchs an Erregerflüssigkeit, zum Teil eine Folge davon, dass die Masseträger leicht hergestellt sind. Das Gewicht des Sammlers ist somit, da auch das Sammlergefäss aus leichtem Stoff hergestellt ist, überwiegend von der wirksamen Masse abhängig. Da sich nur eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden befindet, so wird überdies der innere Widerstand des Sammlers verringert.

Infolge der geringen Volumenveränderungen der wirksamen Massen wird der Zusammenhang derselben durch das Laden und Entladen weniger gestört; die Elektroden haben also eine längere Lebensdauer.

Da keine Nebenreaktionen in diesem Sammler vorkommen können, und auch keine Möglichkeit anderweitiger lokaler chemischer Reaktionen in demselben vorliegt, lässt sich der Sammler nahezu beliebig lange ohne Kapazitätverlust aufbewahren.

Der Sammler erleidet endlich keine Schädigung durch unterbrochene, zu starke oder zu weit getriebene Ladungen oder Entladungen oder durch lange Ruhepausen; er ist ausserdem gänzlich unempfindlich gegen Feuchtigkeit, Temperaturverhältnisse und dergl. und erfordert im ganzen nur wenig Wartung und Beaufsichtigung.

ÜBER DIE AUFFINDUNG DER IONISATION ZUSAMMENGESETZTER LÖSUNGEN VON GEGEBENER KONZENTRATION UND DAS ENTGEGENGESETZTE PROBLEM.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

Im Jahre 1895[1]) beschrieb ich in einem Aufsatz eine Methode zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion in der gleichen verdünnten wässrigen Lösung. Die beschriebene Methode wurde am Studium komplexer Lösungen, welche durch Mischung

[1]) Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 101, 1895—96: siehe auch Phil. Mag. (5), 41, 276, 1896 und Trans. Roy. Soc. Can. (2), 2, sec. 3, 65, 1896—97.

von einfachen Lösungen bekannter Konzentration gebildet worden waren, entwickelt. Selbst wenn die komplexen Lösungen nicht auf diesem Weg gebildet worden sind, sondern sozusagen durch Addition bekannter Mengen der Elektrolyten zu einer bekannten Wassermenge hergestellt worden waren, können sie immer als durch Mischung einfacher Lösungen gebildet gedacht werden; und im Gebrauchsfall, in welchem die Lösungen so verdünnt sind, dass bei Bildung derselben durch Mischung keine Volumveränderung eingetreten sein würde, können die Konzentrationen der einfachen Lösungen aus dem Gemisch, aus welchem die gegebene komplexe Lösung gebildet sein kann, leicht bestimmt werden. Nur eine einfache Abänderung der Methode macht sie in solchen direkten Fällen anwendbar; und wenn so abgeändert, findet man, dass ihre Anwendung sowohl weniger Daten in Rücksicht auf die Leitungsfähigkeit einfacher Lösungen der enthaltenen Elektrolyten erfordert, als auch weniger Fehlerquellen unterworfen ist als in ihrer alten Form. Auch abgeändert findet man sie leicht umgekehrt anwendbar, zur Bestimmung der Konzentration, welche solche komplexe Lösungen haben müssen, damit sie irgend einen gegebenen möglichen Ionisationszustand haben können.

Bei vorliegendem Aufsatz wünsche ich, diese veränderte Form der Methode zu beschreiben und festzustellen, wie sie bei Bestimmung der Konzentration benutzt werden kann. Und ich nehme diese Gelegenheit wahr, sie mit zwei anderen Methoden zu vergleichen, welche kürzlich angewendet worden sind zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten für Lösungen des gleichen Grades der Komplexität. .

Bestimmung der Ionisation bei gegebener Konzentration.

Es wurde in den oben citierten Aufsätzen gezeigt, dass, wenn man annehmen kann, dass 1. die zwei Elektrolyten in einer komplexen Lösung bestimmte Teile oder Regionen der Lösung einnehmen, 2. das Gesetz des kinetischen Gleichgewichts sowohl auf diese einzelnen Regionen als auch auf das ganze Volumen der Lösung anwendbar ist, 3. die Konzentration der Ionen jedes Elektrolyten in seiner eigenen Region bei gegebener Temperatur blos von der Verdünnung des Elektrolyten in seiner Region, in gleicher Weise wie im Falle der einfachen Lösung desselben Elektrolyten, abhängt, die Beziehungen zwischen den Ionisationskoeffizienten, den Beträgen der vorhandenen Elektrolyten und den Verdünnungen, welche in ihren gedachten Regionen als bestehend angenommen werden müssen, durch vier Gleichungen ausgedrückt werden können. Bezeichnen wir die Elektrolyten mit 1 und 2, die ihnen entsprechenden Konzentrationen (in Gramm-Aequivalenten pro Liter) der Lösung mit N_1 und N_2, ihre Ionisationskoeffizienten mit a_1 und a_2 und ihre regionalen Verdünnungen (in Litern pro Gramm-Aequivalent) mit V_1 und V_2, erhalten diese Gleichungen die Form:

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_1}{V_2} \quad . \quad . \quad (1)$$

$$N_1 \cdot V_1 + N_2 \cdot V_2 = 1 \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\frac{a_1}{V_1} = f_1 (V_1) \quad . \quad (3)$$

$$\frac{a_2}{V_2} = f_2 (V_2) \quad . \quad (4)$$

wobei die Funktionen f_1 und f_2 bestimmbar sind vermittelst genügend ausgedehnter Beobachtungen an der Leitfähigkeit einfacher Lösungen von 1, resp. 2.

Die erste Gleichung ist gegeben durch das Gesetz des kinetischen Gleichgewichts. Sie kann folgendermassen ausgedrückt werden: Die regionalen ionischen Konzentrationen der 2 Elektrolyten, d. h. die Zahl ihrer freien Gramm-Ionen pro Volumeinheit ihrer zugehörigen Regionen, sind gleich. Die zweite stellt fest, dass das Volumen der Lösung gleich ist der Summe der Volumina der Regionen von den zugehörigen Elektrolyten. Die dritte und vierte bestätigt, dass die regionalen ionischen Konzentrationen Funktionen der zugehörigen regionalen Verdünnungen sind.

Da f_1 und f_2 sehr komplexe Funktionen sind, konnten diese Gleichungen nicht algebraisch gelöst werden, selbst wenn die Funktionen bekannt waren. Sie können indessen graphisch gelöst werden, ohne thatsächlich zu bestimmen, was die Funktionen sind.

Zu diesem Zweck finden wir, ausgehend von Leitfähigkeits-Beobachtungen, gemacht an einfachen Lösungen von 1, respektive 2, korrespondierende Werte von Verdünnung und ionischer Konzentration für eine genügende Zahl jeglicher Lösungen und Verdünnung. Ionische Konzentrationskurven wurden entworfen, d. h. Kurven mit Verdünnungen als Ordinaten und ionische Konzentrationen als Abscissen. Um genaue Werte von Ionisationskoeffizienten für die komplexen Lösungen zu erhalten, müssen diese Kurven genau gezogen

werden. Sie haben, sehr roh ausgedrückt, die Gestalt rechtwinkliger Hyperbeln und auf diese Weise sowohl bei grosser Verdünnung als auch bei grosser Konzentration nur schwache Biegung, während sie bei mässiger Verdünnung sehr starke Biegung haben. Deshalb ist es beim Arbeiten mit Lösungen bei mässiger Verdünnung nötig, eine beträchtliche Zahl korrespondierender Werte von Verdünnung und ionischer Konzentration zu haben, um die Kurven genau zu ziehen. Wenn nur wenige zulässig sind, ist es ratsam, zuerst eine Konzentration — ionische Konzentrationskurve — zu ziehen, d. h. eine solche, die Konzentrationen von Lösungen als Ordinaten und ionische Konzentrationen als Abscissen hat. Da die Verdünnung Ion · Konzentrationskurven einigermassen rechtwinkligen Hyperbeln gleichen, haben die Konzentrationen ionische Konzentrationskurven — im Vergleich schwache Krümmung und führen so leicht zu Interpolation. Wenn die Konzentrationen in Verdünnungen umgewandelt werden können, die aus diesen Kurven erhaltenen korrespondierenden Werte von Konzentration und ionischer Konzentration gebraucht werden, um die aus den wenigen zulässigen Beobachtungen erhaltenen Werte auszudehnen. In einigen Fällen kann auch Kohlrausch's[1]) Beobachtung benutzt werden, nämlich, dass die durch Entwerfen äquivalenter Leitfähigkeit gegen lineare Konzentration (d. h. die Kubikwurzel der Konzentration) erhaltenen Kurven für einwertige Salze, in weitem Spielraum, in Wirklichkeit rechtwinklig sind.

Die Verdünnung Ion · Konzentrationskurven für die einfachen Lösungen (Kurve A für Elektrolyten 1, B für 2, in untenstehender Figur) löst sich die Aufgabe von selbst in der Auffindung zweier Punkte, je eines Punktes, für jede Kurve, die nach Gleichung 1 dieselbe Abscisse haben und Ordinaten, die die Bedingung von Gleichung 2 befriedigen. Die kann natürlich durch Untersuchung geschehen, aber genauer und gewöhnlich schneller durch eine oder andere von mehreren graphischen Prozessen.

Man ziehe eine neue Kurve C (Fig. 45) mit den gleichen Abscissen wie A und B, aber mit Ordinaten gleich der Summe von N_1 mal den Ordinaten von A und N_2 mal den Ordinaten von B. Dann ziehe man die gerade Linie FG parallel der Axe der ionischen Konzentrationen und in der Distanzeinheit davon (ich nehme der Einfachheit halber an, dass die Verdünnungen und ionischen Konzentrationen auf die Skaleneinheit entworfen worden sind). FG schneidet C in G. Durch G ziehe man die gerade Linie G J parallel der Axe der Verdünnungen, wodurch A und B in J resp. H geschnitten werden. J und H sind die gesuchten Punkte.

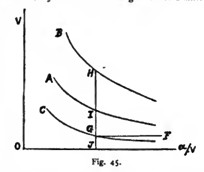


Fig. 45.

Denn sie haben dieselben Abscissen OJ und ihre Ordinaten JH und HJ sind so, dass

$$N_1 \cdot IJ + N_2 \cdot HJ = GT = 1$$

Ferner:

$$a_1 = OJ \cdot IJ \text{ und } a_2 = OJ \cdot HJ$$

Da Gleichung 2 geschrieben werden kann

$$V_1 + \frac{N_2}{N_1} V_2 = \frac{1}{N_1},$$

so können wir folgendermassen fortfahren

Ziehe eine neue Kurve D (Fig. 46) mit den gleichen Abscissen von A und B, aber mit Ordinaten, gleich der Summe der

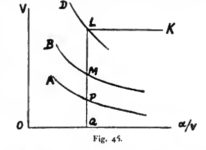


Fig. 45.

Ordinaten von A und N_2/N_1 mal den Ordinaten von B. Ziehe KL parallel der ionischen Konzentrationsaxe und in einer Entfernung $1/N_1$ davon. KL schneide D in L. Ziehe LQ parallel der Verdünnungsaxe und schneide A und B in P resp. M. P und M sind die 2 gesuchten Punkte, denn sie haben dieselbe Abscisse OQ, und ihre Ordinaten PQ und MQ sind derart, dass

[1]) Wied. Ann., 26, 201, 1885.

$$PQ + \frac{N_2}{N_1} MQ = LQ = \frac{1}{N_1}.$$

Ferner:

$a_1 = OQ \cdot PQ$ und $a_2 = OQ \cdot MQ$.

Ziehe eine neue Kurve E (Fig. 47), die die gleiche Abscisse wie A und B hat, aber mit Ordinaten gleich N_2/N_1 mal den Ordinaten von B. Ziehe RS parallel der Axe der ionischen Konzentrationen und in einer Entfernung von $1/(2N_1)$ davon. Findet

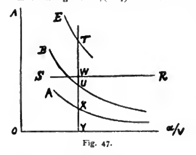


Fig. 47.

man durch Untersuchung der Linie TY parallel der Axe von Verdünnungen, von welcher das Stück TX, zwischen den Kurven A und E durch RS in 2 Teile geteilt wird, so ist W der Punkt der Zweiteilung. TY schneide B in U. X und U sind die gesuchten Punkte. Denn sie haben dieselbe Abscisse OY, und ihre Ordinaten, XY und UY, sind derart, dass

$$XY + \frac{N_2}{N_1} UY = 2\,WG = \frac{1}{N_1}$$

Ferner:

$$a_1 = OY \cdot XY$$
$$a_2 = OY \cdot UY.$$

Die 2. und 3. dieser Methoden erfordern weniger arithmetische Arbeit und sind weniger Fehlern ausgesetzt als die 1. und die 2., erfordern nicht den Vorgang der Untersuchung, welcher bei der 3. nötig ist. Die 2. ist deshalb die zufriedenstellendste.

Aber die begrenzte Fläche von gleichlaufendem Papier giebt häufig der 3. einen praktischen Vorteil.

Nur solche Teile der Kurven A, B, C, D, E müssen, wie durch Untersuchung gesehen werden kann, natürlich dem vorliegenden Zweck entsprechend gezogen werden.

Bestimmung der Konzentration, wenn die erforderliche Ionisation gegeben ist.

Die Bestimmung der Konzentration, welche einer komplexen Lösung gegeben sein muss, in der Absicbt, dass sie irgend einen erforderlichen Ionisationszustand haben kann, ist von Wichtigkeit als Erleichterung zur Führung der Untersuchung, die auf der Dissociationstheorie der Elektrolyse beruht.

Es ist für die Bestimmung der Konzentration, welche die Lösung in Rücksicht auf die 2 Elektrolyten haben muss, nicht genügend, dass die erforderlichen Ionisationskoeffizienten a_1 und a_2 gegeben sein sollen, weil sie nicht unabhängig sind. Für einen gegebenen Wert von a_1 hat die regionale ionische Konzentration des Elektrolyten 1 einen bestimmten Wert, welcher gefunden werden kann durch Entwerfen einer Kurve für einfache Lösungen von A, mit Ionisationskoeffizienten als Ordinaten und ionische Konzentrationen als Abscissen. Die regionale ionische Konzentration des Elektrolyten 2 muss nach Gleichung 1 dieselbe sein wie die des Elektrolyten 1, und da sie auf diese Weise bestimmt wird, kann der Ionisationskoeffizient a_2 nur einen Wert haben, der gefunden werden kann mit Hilfe einer Ionisationskoeffizient-Ionische Konzentrationskurve für den Elektrolyten 2. Ist so irgend eine der Mengen a_1, a_2 und die gewöhnliche reginale ionische Konzentration, welche natürlicb gleich der totalen ionischen Konzentration derganzen Lösung ist, gegeben, können die andern gefunden werden, wenn wir genügende Daten bezüglich der Leitfähigkeit einfacher Lösungen haben.

Selbst wenn nur das Verhältnis der Ionisationskoffiezienten gegeben ist, wird der Ionisationszustand in manchen Fällen vollkommen bestimmt.

Denn da

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_2}{V_2},$$

haben wir

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{V_1}{V_2},$$

und die Verdünnung - ionische Konzentrationskurven sind häufig derartig gestaltet, dass ein gegebener Wert von V_1/V_2 einem begrenzten Wert von V_1 und V_2, welcher durch Untersuchung der Kurven gefunden werden kann, entspricht.

Irgend eine Thatsache in Verbindung mit dem Ionisationszustand ist deshalb nötig, wenn die Konzentration der Lösung vollständig bestimmt weren soll. Dies mag sein die Konzentration mit Rücksicht auf einen der Elektrolyten, oder das Verhältnis der Konzentrationen mit Rücksicht auf beide, oder die totale Konzentration, oder irgend eine derartige Funktion (die Leitfähigkeit

beispielsweise) der Konzentrationen mit Rücksicht auf beide. Wenn der Ionisationszustand nicht völlig gegeben ist, ist natürlich eine ergänzende Thatsache erforderlich.

1. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand und die Konzentration mit Rücksicht auf einen Elektrolyten: zu finden die Konzentration mit Rücksicht auf den andern —

A und B (Fig. 47), die Verdünnungionische Konzentrationskurven, OY und N_1 seien gegeben, so haben wir nur N_2/N_1 zu finden, um N_2 zu bestimmen. Von Y ziehe YT parallel der Verdünnungsaxe und schneide A und B in X, resp. U. Ziehe die Linie RS parallel der Axe der ionischen Konzentrationen und in der Entfernung 1 davon ($2 N_1$). RS schneide YT in W. Ziehe WT aus gleich XW. Dann wird TY/UY der Wert von N_2/N_1 sein. (Die Kurve E in Fig. 47 ist natürlich nicht erforderlich.)

2. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand und das Verhältnis der Konzentrationen mit Rücksicht auf die 2 Elektrolyten: zu finden die Konzentrationen —

Wie zuvor ist PY (Fig. 47) gegeben. Von Y ziehe YT parallel der Verdünnungsaxe in einer solchen Länge, dass TY/UY gleich ist dem gegebenen Verhältnis der Konzentrationen N_2/N_1. Teile YT in W in 2 Teile. Dann ist:

$$WY = \frac{1}{2N_1} \text{ und } N_1 = \frac{1}{2WY}$$

N_2 kann deshalb gefunden werden.

3. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand und die totale Konzentration ($N_1 + N_2$) oder die Differenz der Konzentrationen ($N_1 - N_2$): zu finden N_1 und N_2.

Da der Ionisationszustand gegeben ist, sind nicht nur a_1 und a_2 bekannt, sondern auch die totale ionische Konzentration $a_1 N_1 + a_2 N_2$, welche gleich ist der beiden Elektrolyten gemeinsamen regionalen ionischen Konzentration. N_1 und N_2 können also bestimmt werden.

4. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand in einer Lösung, welche eine gegebene Leitfähigkeit haben soll: zu finden die Konzentrationen N_1 und N_2.

Wie in 3 sind a_1, a_2 und $a_1 N_1 + a_2 N_2$ bekannt. Die Leitfähigkeit wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$K = a_1 N_1 \mu_{\infty 1} + a_2 N_2 \mu_{\infty 2},$$

wobei die μ_∞ die äquivalenten Leitfähigkeiten bis zur unendlichen Verdünnung in einfachen Lösungen von 1 und 2 vorstellen und so bekannt sind. N_1 und N_2 können deshalb bestimmt werden.

Andere Methoden zur Bestimmung der Ionisation für komplexe Lösungen.

Schrader[1]) hat versucht, die Ionisationskoeffizienten für 2 Elektrolyten enthaltende Lösungen zu bestimmen durch eine Kombination von Beobachtungen ihrer Leitfähigkeit und ihrer Elektrolyse. Der Ausdruck der Dissociationstheorie für die Leitfähigkeit solcher Lösung mag in die Form gebracht werden:

$$K = a_1 N_1 \mu_{\infty 1}\left(1 + \frac{a_2 N_2 \mu_{\infty 2}}{a_1 N_1 \mu_{\infty 1}}\right) = a_2 N_2 \mu_{\infty 2}\left(1 + \frac{a_1 N_1 \mu_{\infty 1}}{a_2 N_2 \mu_{\infty 2}}\right)$$

Da $a_1 N_1$ und $a_2 N_2$ die Werte von Grammäquivalenten dissociierter Moleküle von 1 resp. 2 in der Volumeinheit der Lösung sind, und $\mu_{\infty 1}$ und $\mu_{\infty 2}$ die entsprechenden äquivalenten Leitfähigkeiten von einfachen Lösungen 1 und 2 bei unendlicher Verdünnung, mögen sie in genügend verdünnten Lösungen, ob einfach oder komplex, betrachtet werden gleich der Geschwindigkeit eines jeden Ions gegenüber dem andern, von 1 resp. 2 mögen die Menge $a_2 N_2 \mu_\infty / a_1 N_1 \mu_{\infty 1}$ als das Verhaltnis betrachtet werden von der Zahl Grammionen von 2 und, die während der Elektrolyse an den zugeeigneten Elektroden ausgeschieden werden. Dieses Verhältnis bestimmt Schrader durch elektrolytische Beobachtungen. Nennen wir es x, so haben wir

$$a_1 = \frac{k}{N_1 \mu_{\infty 1} (1 + x)}$$

$$a_2 = \frac{kx}{N_2 \mu_{\infty 2} (1 + x)}$$

Die auf diesem Wege erlangten Werte von Ionisationskoeffizienten sind nicht allein durch den in der Messung der Leitfähigkeit bedingten Fehler berührt, sondern durch den in elektrolytischen Bestimmungen liegenden ernsteren Fehler. Sie können daher nicht auf einen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen.

[1]) Zur Elektrolyse von Gemischen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.

Während Schrader den Ionisationskoeffizienten für Lösungen, enthaltend Kaliumchlorid, -jodid und -hydroxyd und Kupfersulfat und gewisse Schlüsse aus ihren relativen Grössen in jedem Falle bestimmte, machte er keinen Versuch, die erlangten Werte zu bestätigen. Sie können natürlich nicht geprüft werden durch Verwendung zur Berechnung von Leitfähigkeit der Lösungen oder der Resultate ihrer Elektrolyse; denn diese sind als Thatsachen bei ihrer Bestimmung verwendet worden. Aber sie können durch Vergleich mit den durch oben beschriebene Methode gegebenen Werten bestätigt werden. Denn die durch diese Methode gegebenen Werte haben festgestellt die Bestätigung ihrer Anwendung zur Berechnung der Leitfähigkeit [1]), Resultate der Elektrolyse [2]), des Gesetzes des Gefrierpunkts [3]). des spezifischen Gewichtes und anderer physikalischen [4]) Eigenschaften von komplexen Lösungen, in allen Fallen in welchen der Vergleich gemacht worden ist; ausgenommen im Falle der Schraderschen Lösungen, enthaltend Kupfersulfat und Schwefelsäure, wobei kleine Zweifel bestehen, dass Schwefelsäure gebildet war. Im Falle der Schraderschen Lösungen von Kaliumjodid und -chlorid ist gezeigt worden, dass seine Beobachtungen über Leitfähigkeit und seine elektrolytischen Beobachtungen mit der Berechnung übereinstimmen, obwohl sie nicht genügend genau sind, um diese zu beweisen. Wir können so gut die von Schrader elektrolytisch bestimmten Ionisationskoeffizienten bestätigen durch Vergleich mit den nach obiger Methode erhaltenen.

Ich habe demgemäss die Koeffizienten der 4 von ihm geprüften Lösungen bestimmt, und sie sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Bei Bestimmung derselben habe ich Kohlrauschs Beobachtungen der Leitfähigkeit von einfachen Lösungen verwendet und als äquivalente Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung nicht Kohlrauschs neueste Bestimmungen sondern die von Schrader angewendeten benutzt. Da Schrader die Temperatur, bei welcher er seine Beobachtungen machte, nicht angiebt, mag angenommen werden, er habe sie bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur ausgeführt, welche nicht weit entfernt ist von Kohlrauschs Temperatur von 18° C.

Konzentration (gr.-äqu. per L.) mit Rücksicht auf		Ionisationskoeffizienten					
		Schraders		Meine		Differenz pro 100	
KJ	KCl	KJ	KCl	KJ	KCl	KJ	KCl
.02595	.02571	.857	.868	.915	.897	—6.3	—3.2
.03442	.04748	.866	.892	.886	.866	—2.3	+3.0
.03074	.06176	.861	.857	.879	.860	2.0	—0.3
.01992	.03720	.819	.901	.907	.890	—9.7	+1.2

Man kann so ersehen, dass Schraders Koeffizienten von den meinigen durch verschiedene Beträge bis 40 pCt. nach aufwärts differieren, die in den meisten Fällen kleiner, aber in einigen grösser sind. Es würde so festgestellt sein, dass, während meine Koeffizienten in allen Fallen für das Jodid grösser sind als für das Chlorid, die von Schrader in 3 von 4 Fällen für das Chlorid grösser sind als für das Jodid.

Kay [1]) hat kürzlich eine Annäherungsmethode verwendet, beruhend auf einer vorher von Arrhenius angewendeten. Als erste Annäherung wurden die Ionisationskoeffizienten der zwei Elektrolyten als die gleichen angenommen, als sie sein würden in einfachen Lösungen von einer Konzentration gleich der totalen Konzentration der komplexen Lösung. Die totale Konzentration der Ionen der komplexen Lösung

[1]) Mac Gregor: Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 101, 1895—96.
Mc Intosch: Ibid. 9, 120, 1895—96.
Archibald: Ibid. 9, 291 and 307, 1897—98, and Trans. Roy. Soc. Can. (2), 3, sec. 3, 69, 1897—98.
Mc Kay: Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 321 and 348, 1897—98.
Barnes: Ibid. 10, 49, 1898—99.

[2]) Mac Gregor: Trans. Roy. Soc. Can. (2), 4, sec. 3, 117, 1898—99.

[3]) Archibald: Trans. N. S. Inst. Sci., 10, 33, 1898—99.

[4]) Mac Gregor: Ibid. 9, 219 1896—97.
Archibald: Ibid. 9, 335, 1897—98.
Barnes: loc. cit.

[1]) Proc. R. S. Edin., 22, 502, 1898—99.

(gleich den regionalen ionischen Konzentrationen der betreffenden Elektrolyten) wurde dann berechnet und gab einen ersten Annäherungswert für die regionale ionische Konzentration. Aus Kurven entworfen mit Ionisationskoeffizienten von einfachen Lösungen als Ordinaten und ionischen Konzentrationen der gleichen Lösungen als Abscissen wurden die Werte der Ionisationskoeffizienten entsprechend der ersten Annäherung an die regionale ionische Konzentration abgelesen und zweite Annäherungen an die verlangten Ionisationskoeffizienten gebildet. Berechnung der zweiten Annäherung an die totale ionische Konzentration und eine Wiederholung des obigen Vorgangs gab eine dritte Annäherung an die Ionisationskoeffizienten. Durch Behandlung von Lösungen, enthaltend Schwefelsäure und ein neutrales Sulfat fand er, dass im allgemeinen die zweite Annäherung so nahe an der ersten war, dass eine dritte unnötig wurde; und er scheint gefunden zu haben, dass die dritte in keinem Falle wesentlich von der zweiten abwich.

Da in dem Falle der Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion die Veränderung der Ionisation mit der Verdünnung im allgemeinen nicht sehr verschieden ist, besteht bei dieser Methode die Aussicht, sehr annähernd genaue Resultate zu geben. Auf dem Versuchswege habe ich einige Bestimmungen gemacht für Lösungen, enthaltend Zink- und Kaliumsulfat, mit Verwendung von Kohlrauschs Angaben von Leitfähigkeit. Das Resultat wird in der folgenden Tabelle gezeigt, in welcher Zinksulfat durch 1, Kaliumsulfat durch 2, die Konzentration in Grammäquivalenten per Liter durch N und der Ionisationskoeffizient durch a ausgedrückt ist.

N_1	N_2	Nach Kays Methode.								Nach der meinigen	
		1. annähernd.		2. annähernd.		3. annähernd.		4. annähernd.			
		a_1	a_2	a_1	a_2	a_1	a_2	a_1	a_2	a_1	a_2
.01	.03	.509	.799	.469	.807	.470	.808	—	—	.469	.807
.01	.04	.457	.759	.407	.766	.408	.762	—	—	.404	.777
.002	.2	.342	.658	.281	.658	.282	.658	—	—	.280	.659
.2	.002	.342	.658	.341	.712	.341	.712	—	—	.341	.712
.4	.1	.276	.583	.259	.636	.269	.637	.260	.636	.256	.639

Obige Tabelle zeigt, dass für Lösungen, auf welche sie angewendet wird, die nach Kays Methode gegebenen Koeffizienten sehr nahe mit den von mir gegebenen übereinstimmen, da die Differenzen in keinem Falle grösser als ein wenig über 1 Prozent in den meisten Fällen einen kleinen Bruchteil von 1 Prozent betragen. Es ist sicher bemerkenswert, dass in den Fällen, wo eine Differenz besteht, die 2. Annäherungswerte nach Kays Methode im allgemeinen weniger abweichend von den meinigen sind als die durch höhere Annäherungen gegebenen.

Wenn Kays Methode bedeutend weniger Arbeit als die meinige voraussetzt, würde es der Mühe wert sein, einen ausgedehnteren Vergleich auszuführen, um ihre Vertrauenswürdigkeit zu bestimmen.

Aber nach meiner Methode ist nach wenig Uebung die Ersparnis an Arbeit so klein, dass solch ein Vergleich ein unnötiger. In Fällen, bei denen entweder die annähernden Angaben eine Bestimmung der genauen Werte der Ionisationskoeffizienten nicht zulassen oder nur annähernde Werte gewünscht werden, können genügend gute Werte erhalten werden, mit einigermassen weniger Zweifel mit Verwendung von Kays Methode. Aber in Fällen, bei denen genaue Werte gewünscht werden und ihnen genügend genaue Angaben zugeben sind, ist die exaktere Methode vorzuziehen, ungeachtet der wenig grösseren Arbeit, die sie voraussetzt.

SPEISEVORRICHTUNG FÜR ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNGSAPPARATE.

Von *Raul Girouard.*

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate oder für sonstige Behälter, in welchen sich elektrische Vorgänge vollziehen, die es geboten erscheinen lassen, das Abfliessen von elektrischer Energie infolge Flüssigkeitskontaktes zwischen dem Inhalte des Behälters und dem Inhalte eines Vorratsbehälters zu verhüten. Gleichzeitig bezweckt die neue Speisevorrichtung, eine möglichst gleichmässige Zufuhr von Flüssigkeit zu erzielen. Mit Rücksicht hierauf erscheint die

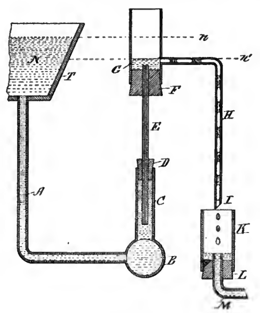


Fig. 48.

Anwendung der neuen Speisevorrichtung insbesondere in Verbindung mit dem in der Patentschrift 87676 beschriebenen Carmichael'schen elektrolytischen Zersetzungsapparat zweckmässig.

Durch die vorliegende Erfindung wird nun der erstrebte Zweck ohne Anwendung bewegter Konstruktionsteile erreicht. Gleichzeitig gestattet die den Gegenstand der Erfindung bildende Einrichtung, die Menge der zugeführten Flüssigkeit in bequemer Weise zu regeln.

Auf der beiliegenden Zeichnung ist ein Speiseapparat dargestellt, welcher das Wesen der vorliegenden Erfindung veranschaulicht. T ist ein Vorratsbehälter, welcher den Vorrat an Flüssigkeit N enthält, die in einen Apparat, wie z. B. von derjenigen Form, welche in dem vorerwähnten Patent von Carmichael beschrieben ist, überführt werden soll. Das Niveau der Flüssigkeit N in dem Vorratsbehälter T wird annähernd konstant erhalten, entweder durch ein Schwimmerventil, oder durch einen Ueberlauf, in welchem letzteren Falle die Flüssigkeit in den Vorratsbehälter dauernd im Ueberschuss zugeführt wird. Aus dem Vorratsbehälter ist nun die Flüssigkeit in einen Einfülltrichter K überzuführen, welcher

durch ein Rohr M mit dem elektrolytischen oder einem anderen Apparat (in der Zeichnung nicht dargestellt) in Verbindung steht.

Damit die Flüssigkeit N dem Einfulltrichter K periodisch in kleinen Mengen zugeführt wird, ist der den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Speiseapparat zwischen dem Vorratsbehälter T und dem Einfülltrichter K eingeschaltet. Das Rohr A führt von dem Boden des Vorratsbehälters T zu einem Hauptverteiler B, welcher aus einem Rohr von geigneter Länge, von dem in Abständen Steigerohre C abzweigen, gebildet sein kann. Die Zahl der von dem Hauptverteiler B abzweigenden Steigerohre C entspricht dabei der Zahl der Einfülltrichter K. Der Hauptverteiler ist in der Zeichnung nur im Querschnitt dargestellt, da ein Apparat mit einer Mehrzahl von Steigerohren nur eine Vervielfachung des einfachen, im Querschnitt dargestellten Apparates bildet. Die obere Mündung des Steigerohres C ist mit einem Stopfen D verschlossen, der eine Durchbohrung besitzt, in welcher eine Kapillare E eingesetzt ist. Die Kapillare E sitzt einerseits lose genug in der Durchborung des Stopfens D, um darin leicht auf- und abbewegt werden zu können, andererseits aber wiederum fest genug, um unter normalen Bedingungen an ihrem Orte festgehalten zu werden. Das obere Ende der Kapillare E durchsetzt den Boden eines Speisegefasses G. Dieses Speisegefäss G kann aus einem kurzen Rohrstutzen bestehen, der an seinem untern Ende durch einen Stopfen F, dessen Durchbohrung von der Kapillare E durchsetzt wird, verschlossen ist. Aus dem Speisebehälter G führt ein Rohr H nach dem Einfülltrichter K. Die Mündung I des Rohres H befindet sich gerade über der oberen Oeffnung des Einfülltrichters K. Der Einfülltrichter K kann in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, dass man ein Rohrstück an seinem unteren Ende mit einem durchbohrten Stopfen L verschliesst in dessen Durchbohrung, das Rohr M eingesetzt ist.

Der Speisebehälter G wird in eine Stellung gebracht, in welcher, wie auf der Zeichnung dargestellt, das obere Ende der Kapillare E und die Mündung des Rohres H sich unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit N in dem Vorratsbehälter T befinden. Wenn der Auslass I des Rohres H geschlossen wäre, so würde die Flüssigkeit in dem Speisebehälter G bald in demselben Niveau einstehen, wie die Flüssigkeit in dem Vorratsbehälter. Dieses Niveau ist auf der Zeichnung durch die punktierte Linie n angedeutet. Da jedoch der Auslass I offen ist und das Kapillarrohr H hinreichend weit ist, um alle Flüssigkeit, welche durch die Kapillare E in den Speisebehälter G eintreten kann, frei abzuführen, so erniedrigt der Widerstand, welchen die enge Bohrung der Kapillare E der Bewegung der Flüssigkeit entgegensetzt, das Niveau der Flüssigkeit in dem Speisebehälter G etwa bis zu der punktierten Linie n^1, so dass in der Praxis die Oeffnung des Speisebehälters G, welche nach der Röhre H führt, mehr als hinreichend ist, um die Flüssigkeit abzuführen. Infolge dessen wird diese Oeffnung des Speisebehälters G niemals völlig von der Flüssigkeit bedeckt sein. In der That könnte ohne Beeinträchtigung der Wirkungsweise der Speisebehälter G eine Höhe besitzen, die nicht grösser wäre als die Dicke der Röhre H. Für die Herstellung ist es jedoch einfacher, dem Speisebehälter etwas grössere Dimensionen zu geben, wie es auf der Zeichnung angedeutet ist. Die Anwendung der Kapillare vermindert den Druck, unter welchem die Flüssigkeit dem Speisehälter zugeführt wird. Man kann daher durch eine entsprechende Einstellung der Höhe der oberen Mündungsöffnung der Kapillare in dem Speisebehälter der Weite der Bohrung Rechnung tragen. Die Einstellung der Kapillare erfolgt durch Verschiebung in dem Stopfen D. Die bei der dargestellten Konstruktion gewählte Anordnung der Kapillare E schützt dieselbe dabei gleichzeitig gegen störende äussere Einflüsse, wie z. B. das Eindringen eines Fremdkörpers in dieselbe, und sichert auf diese Weise eine dauernde Betriebsfähigkeit des Speisebehälters. Der Durchtritt der Flüssigkeit durch die Kapillare E ist so langsam, dass die Auslassöffnung I des Rohres H nur eine Reihe einzelner Tropfen abgiebt, welche nach einander in den Speisetrichter K fallen. Auf diese Weise wird auf automatischem Wege eine Isolierung der dem Speisetrichter K zugeführten Flüssigkeit von der Flüssigkeitsmasse in dem Vorratsbehälter erzielt.

Die Kapillare wird zweckmässig aus Glas hergestellt. Sofern es dabei Schwierigkeit macht, Röhren von gleichmassiger Bohrung zu erhalten, schneidet man sie auf solche Länge zurecht, dass sie bei Anstellung eines Versuches dieselbe Durchtrittsmenge ergeben, wie ein Normalrohr, wenn die Flüssigkeit unter dem gleichen Druck hindurchgeschickt wird.

Der Zweck des Kapillarrohres ist, den Flüssigkeitsstrom von dem Vorratsbehälter zu drosseln. Dieser Zweck wird durch den grösseren Reibungswiderstand erzielt, welchen

die enge Bohrung eines Kapillarrohres der Flüssigkeitsbewegung entgegensetzt. Wird die Länge der Drosselrohre vergrössert, so kann man durch die Wahl einer entsprechend weiteren Bohrung denselben Effekt erreichen. Es empfiehlt sich aber, die Drosselröhren so eng zu wählen, dass sie ein wirkliches Kapillarrohr darstellen. Dabei können selbstverständlich Röhren, welche in anderer Hinsicht die Bezeichnung Kapillarröhren nicht verdienen, als vollkommener Ersatz für eigentliche Kapillarröhren dienen.

REFERATE.

Ein Ladungs-Indicator für Akkumulatoren.
(Amerikan Electrician, Vol. XII. No. 5. 219.)

Bisweilen ist es ausserordentlich wünschenswert, eine einfache und genaue Methode zu haben, die in jedem Augenblick das Stadium der Ladung oder Entladung eines Akkumulators anzeigt. Bis zu einem gewissen Grade wird dies durch die Farbe der Platten angezeigt. Für den Endzustand der Ladung oder Entladung leistet das Voltmeter gute Dienste; es lässt aber nicht die Zwischenstadien erkennen. Das einzige praktische Mittel, diese letzteren anzuzeigen, scheint die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Elektrolytes zu sein. Hydrometer

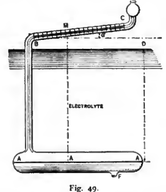


Fig. 49.

werden für diesen Zweck sehr viel angewandt, doch sind sie am Boden des Gefässes wenig empfindlich, während sie in den oberen Schichten des Elektrolyten falsche Resultate geben, da die Dichtigkeit des Elektrolyten in diesen Schichten sich sehr andert und auch in verschiedenen Tiefen keineswegs gleichförmig ist. Im »Centralblatt für Akkumulatoren und Elementenkunde« schlägt **Bellati**, Professor an der Ingenieur-Schule zu Padua, die Anwendung eines einfachen Apparates vor, der sich auf das wohlbekannte Prinzip stützt, dass, wenn 2 in verschiedenen Gefässen befindliche Flüssigkeiten mit einander in Verbindung stehen, das Gewicht der über der trennenden Flache stehenden Flüssigkeiten zu ihrer Dichtigkeit im umgekehrten Verhältnis stehen. In Fig. 49 bezeichnet die durch D gezogene Linie die Oberfläche des Elektrolyten; A, A, A ist eine Glasröhre, die durch eine Oeffnung F auf der Unterseite mit dem Elektrolyten in Verbindung steht. An der oberen Seite befindet sich ein nicht ganz rechtwinklig gebogenes Cappillarröhrchen, A B C. Dieses Röhrchen ist mit Petroleum gefüllt, das leichter als der Elektrolyt ist und sich nicht mit ihm mischt. Die horizontale Linie A, A ist die Trennungsfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Petroleum. Dann übt eine Flüssigkeitssäule des Elektrolyten von der Höhe D A denselben Druck aus, wie eine Flüssigkeitssäule des Petroleums von der Höhe MA, so dass bei einem Wechsel der Dichtigkeit des Elektrolyten die Hohe MA sich ändert. Der Teil BC der Glasröhre ist mit einer Skala versehen, auf der der Stand M des Petroleums abgelesen werden kann. Diese Skala kann so gewählt werden, dass ihre beiden Endpunkte einer vollen Ladung resp. Entladung entsprechen, während der dazwischenliegende Teil in Ampère-Stunden eingeteilt werden kann.

Positive Elektrodenplatten für Stromsammler.
(Elektrol. Rdsch. 1900. 14. 144.)

H. Strecker in Koln will bei positiven Hartmasseplatten eine Verminderung des Gewichtes herbeiführen und die Ursache zur Krümmung beseitigen. Hierzu erhalten die Platten eine besondere Bauart. Der innere Teil der Platte, welcher schlechter ausgenutzt wird als der beinahe allein für die Stromlieferung wirksame Randteil kommt in Wegfall. Die Platte hat dann an dieser Stelle einen runden, ovalen oder eckigen Ausschnitt, welcher durch einen Hartbleirahmen eingefasst wird. Dieser weist in dem äusseren, der Masse zugekehrten Umfange eine Nute auf, mit welcher er die Masse lasst und hält, während er anderenteils durch die Masse selbst in seiner Lage gehalten wird. Der ringförmig oder sonstwie gestaltete Hartbleirahmen besteht ausserdem aus zwei Teilen, welche nicht ganz dicht aneinander stossen, so dass sie einer Ausdehnung der Masse nachgeben können. Durch die Anbringung des Ringes wird der Teil der wirksamen Masse beseitigt, der nur totes Gewicht ist und der hauptsächlich zu Krümmungen neigt. Nebenbei wird noch Raum für den Elek-

trolyten gewonnen und eine bessere Zirkulation desselben ermoglicht.

Um derartige Ringe anbringen zu können, ist ein ganz besonderes Verfahren erforderlich. Dieses Verfahren muss ermöglichen, die wirksame Masse beim Schmieren möglichst trocken einzutragen und ohne nachfolgenden Trockenprozess die Platte möglichst bald zu formieren, da bei der üblichen Methode der nassen Schmierung und nachherigen unumgänglichen Trocknung im Ofen die wirksame Masse im Rahmen schwindet und schlottert, sodass die Ringe in diesem Falle aus der Rohplatte herausfallen und die Platte bei ihrer geringen Haltbarkeit vor der Härtung in Schwefelsäure zerbröckeln würde. Ein solches Verfahren ist weiter unten beschrieben und eignet sich besonders hierzu Glätte, deren alleinige Verwendung für positive Platten bisher nicht üblich war, dazu dichte und harte Platten erhalten wurden, welche ihrer geringen Porosität wegen keine genügende Kapazität besassen und ausserdem schon in der Formation krumm wurden. Man verwendete für die positiven Platten entweder ausschliesslich Mennige oder ein Gemisch von Mennige und Bleiglätte, für die negativen Platten ein Gemisch von Mennige und Glätte.

Vergolden von Messingteilen. (Uhlands techn. Rdsch. 1900. 19.)

Auf Messing, als auf ein elektropositives Metall, kann man auf billige Weise ein elektronegatives Metall wie Gold niederschlagen, und zwar aus den verdünnten Lösungen der Salze. Der »Werkm.-Ztg.« zufolge ist dieser Niederschlag sehr dünn, jedoch festhaltend; die nachstehend angegebenen Mengenverhältnisse müssen ziemlich genau innegehalten werden, sonst wird der Niederschlag ungleichmässig und fleckig. Man löst in ³/₄ l Wasser 5 g phosphorsaures Natron und 3 g Aetzkali, ebenso in ¹/₄ l Wasser 1 g Goldchlorid und 16 g Cyankalium. Beide Lösungen vermischt man gut und bringt die Mischung zum Kochen, worauf man die zu vergoldenden Messinggegenstände eintaucht. Der Goldgehalt der Mischung lässt sich fast vollständig ausnutzen. Will die Lösung nicht mehr gut vergolden, so setzt man etwas Cyankalium hinzu und benutzt sie zum Vergolden der Gegenstände, die dann noch einmal in einer frischen Lösung vergoldet werden können.

Ueber elektrolytische Einlagen in Gesteinen und anderen Mineralien. Dr. E. Reinerdes. (Uhlands techn. Rdsch. 1900. 20.)

Es ist dem Kunstmaler Ferdinand Eppler in Berlin zu danken, dass das Verfahren jetzt zur fabrikmässigen Verwertung reif ist. In das mit Einlagen zu versehende Gestein oder sonstige Material werden mit Hilfe geeigneter Säuren oder eines Sandstrahlgebläses die einzulegenden Konturen bis zu der gewünschten Tiefe herausgehoben. Der Grund der entstandenen Vertiefungen wird galvanisch leitend gemacht und sodann in einem, das einzulegende Metall in Lösung enthaltenden galvanoplastischen Bade so lange Metall darauf niedergeschlagen, bis die Vertiefungen ausgefüllt sind. Zum Schluss wird die ganze Oberfläche poliert und die Einlage, wenn gewünscht, mit Ciselierung oder Gravierung versehen. Die Festigkeit des Haftens der Metalleinlagen im Grundmaterial ist eine sehr bedeutende und bewirkt, wie Versuche bewiesen haben, bei gewaltsamer Herauslösung der Einlagen eine teilweise Zerstörung des Grundmaterials. Der Grund dafür liegt in dem Umstand, dass das Metall der Einlagen mit dem Grundmaterial förmlich verwachsen ist und sich den feinsten Poren und Unebenheiten der Vertiefungen absolut dicht anschliesst. Die ornamentale Wirkung der Metalleinlagen in Achat, Marmor, Granit, Glas, Perlmutter u. a. ist, besonders bei monumentalen und architektonischen Arbeiten, eine sehr schöne. Die elektrolytische Anstalt in Ludwigshafen, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, deren technischer Direktor Kunstmaler Eppler ist, beabsichtigt, das besprochene Verfahren zu verwerten, und hat zu diesem Zweck auch in Berlin ein Versuchslaboratorium eingerichtet.

Verwendung elektrischer Bäder bei Bleivergiftungen. (Elektrot. Anz. 1900. 33. 1058.)

Es ist schon wiederholt berichtet worden, dass man gegen Bleivergiftungen elektrische Bäder mit Erfolg in Anwendung gebracht hat. In Bezug auf diesen Gegenstand ist zu erwähnen, dass vor Kurzem eine Zusammenkunft von Aerzten und anderen Autoritäten in Trentham (England) stattgefunden hat. Ein Redner sprach über die Erfahrungen, welche man im Krankenhaus Saint-Barthélemy in London mit elektrischer Behandlung gemacht habe. Bei gewissen Kranken mit kräftiger Konstitution seien vom Beginn der elektrischen Behandlung an Besserungen beobachtet worden, die Versuche müssten jedoch noch 3 bis 6 Monate fortgesetzt werden, um eine vollständige Heilung, welche man bestimmt erwartet, zu erzielen. Es herrsche die Ansicht vor, dass die elektrische Behandlung als zwecklos oder wenigstens als nicht sehr wirksam bei Bleivergiftungen zu betrachten ist. Die elektrischen Bäder seien für die Entfernung des Bleies, Quecksilbers oder anderer im menschlichen Körper vorhandenen Metalle empfohlen worden, aber die Behandlung bei Lähmung und das Austreiben des Metalles aus dem Körper seien zwei ganz verschiedene und von einander unabhängige Sachen. Die Wirkung der elektrischen Behandlung besteht darin, die Nerven und Muskeln anzuregen und eine normale Blutzirkulation wieder herzustellen. Dr. Lewis-Jones setzt auseinander, dass bei der elektrischen Behandlung von Lähmungen infolge Bleivergiftung im Hospital Saint-Barthélemy warme Bäder Verwendung finden, wobei der Patient den Vorderarm und die Hand in das Bad eintaucht, so dass der Strom durch das Wasser und die betreffenden Gliedmassen fliesst.

Zur Verwendung kommt Wechselstrom mit einer Spannung von 12 bis 16 Volt.

Ueber Elektrolytkupfer. Sherard Cowper-Coles. (L'Industrie Electrochimique 1900 IV. 10.)

Vor zwanzig Jahren erzeugte man etwa 15 bis 20 t Elektrolytkupfer pro Woche; im Jahre 1882 betrug die wöchentliche Produktion der Swansea-Werke allein bereits 60 t; im Jahre 1890 stieg die Gesamtproduktion auf 280—300 t pro Woche; jetzt beträgt sie infolge der Neuerrichtung von Elektrolytkupferwerken in Amerika, England, Frankreich und Deutschland 3000 t. Es ist selbstverständlich, dass diese erhöhte Produktionsziffer Verbesserungen im Verfahren zu danken ist. Man sucht die Stromdichte möglichst hoch zu halten, um mit dem geringst möglichen Kapital auszukommen. Man ist dazu gelangt, indem man den Elektrolyten bewegt, ihn reinigt und ferner die geeignetste Zusammensetzung wählt. So macht heute die gleichzeitig behandelte Kupfermenge das 15fache der täglichen Produktion aus, während früher, beispielsweise vor 10 Jahren, das 75—100fache in Behandlung stand.

Um das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer zu verbessern, hat Elmore Reibsteine, Dumoulin Polster aus Schaffellen benützt, zum Zwecke, den Niederschlag durch Druck konsistenter zu machen. Cowper-Coles versetzt nun die Kathode in rasche Rotation und wendet keines der vorgenannten mechanischen Mittel an. Die Reibung zwischen dem niedergeschlagenen Material und dem Elektrolyten giebt dem Niederschlag ein dichtes Gefüge und eine glatte Oberfläche, wobei verhindert wird, dass Gasblasen oder Verunreinigungen haften bleiben; sie werden vielmehr einfach weggeschleudert. Die angewendete Stromdichte betrug 2000 A per Quadratmeter, die Umfangsgeschwindigkeit der rotierenden Kathode im Mittel 2,5 m.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung wirksamer Massen für elektrische Sammler. — Arthur Heinemann in Berlin. — D. R. P. 107726.

Bleioxyde werden behufs Herstellung einer fest zusammenhaltenden Masse mit Lösungen ätherischer Oele aus der Pflanzenfamilie der Cupressineae, Cupuliferae und Abietineae zu einem knetbaren Teige innig gemischt und in die stromleitenden Träger eingestrichen. Nach dem Trocknen werden die Platten in der üblichen Weise formiert.

Quecksilberkontakte für schnelle Ausserbetriebssetzung einzelner Zellen von elektrischen Sammlerbatterien. — Ferdinand Faber in Elberfeld. — D. R. P. 107728. (Zusatz zum Patente 103045.)

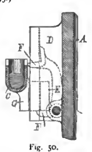
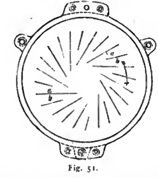


Fig. 50.

Die Feststellung des Quecksilberbeckens *C* erfolgt nicht an einer besonderen Wand (Patent 103045), sondern am Sammlergefäss *A* selbst. Zu diesem Zweck sind an letzterem Gleitrippen *D* vorgesehen, um welche entsprechend gestaltete, am Quecksilberbecken *C* angeordnete Ansätze *G* greifen. In den Gleitrippen gelagerte Winkelhebel *E* sind mit Ansätzen *F* versehen, die sich gegen die Ansätze *G* des Quecksilberbeckens C legen und dieses in seiner jeweiligen Stellung halten.

Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — Albert Tomlinson Wright in Liverpool. — D. R. P. 108127. (Zusatz zum Patente 102774.)


Fig. 51.

Es hat sich herausgestellt, dass bei der Anordnung der Rippen in radialer Richtung, wie im Hauptpatent angegeben, ein so starkes Aufstauen des Quecksilbers vor sich geht, dass es, der Centrifugalkraft folgend, am Rande des äusseren Gefässes aufsteigt. Es ist nicht vorteilhaft, diesen Uebelstand etwa durch Verringerung der Höhe der Rippen zu beseitigen, da hier-

mit die Durchmischung des Quecksilbers geringer und ungleichmässig würde. Ordnet man die Rippen, wie in der Zeichnung dargestellt ist, derart an, dass sie von der radialen Richtung im Sinne der Drehrichtung des Gefässes etwas abweichen, so erhält man einerseits eine gute Durchmischung des Amalgams und des Quecksilbers, während man andererseits eine einen kräftigen, doch nicht allzu heftigen Wellenschlag verursachende Bewegung des Quecksilbers von innen nach aussen erreicht.

Zwischen den Rippen *a* konnen noch kurze Rippen *b* angeordnet sein, welche dann vorteilhaft gleichfalls im Sinne der Drehrichtung geneigt sind.

Sammlerelektrode. — Franz Heimel in Wien. — D. R. P. 108 167.



Fig. 52.

Die wirksame Masse *b* ist auf beiden Seiten von dünnen Bleiblechen *a* bedeckt. Die Lochung der Elektrode erfolgt abwechselnd auf beiden Seiten und erstreckt sich tief in die wirksame Masse hinein. Hierdurch wird neben guter Umspülung der wirksamen Masse durch den Elektrolyten ein dauernder Zusammenhang zwischen Masse und den den Strom ableitenden Bleiblechen erreicht. Den sich bildenden Gasen ist ein bequemerer Abzug aus den durch die Lochung dichter gewordenen Masseschichten in der Nähe der Bleibleche durch die weniger dichten Massestege möglich.

Galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassendem Verschluss. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, in Berlin. — D. R. P. 108 252.

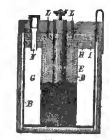


Fig. 53.

Der Batterieraum *G* mit der Zinkelektrode *B* und der Kohlenelektrode *D* ist durch eine Asphaltschicht *H* gegen den mit Reissprea gefüllten Raum *I* abgeschlossen. Die sich im Batterieraum *G* bildenden Gase entweichen durch den Depolarisator *E* hindurch in den Raum *I* und gelangen durch die Röhrchen *L* ins Freie. Das Einfüllen des Elektrolyten geschieht durch das Rohr N. Die Anordnung gestattet eine beständige Auflockerung der depolarisierenden Masse durch die diese durchziehenden Abzugsgase und gleichzeitig einen flüssigkeitsdichten Verschluss der Batterie.

Verfahren zur Herstellung gelochter Bleielektroden durch Prägen. — Carl Tiefenthal jr., Karl Meyer and Friedrich Nehlung in Velbert, Rheinland. — D. R. P. 108 377.

Die zwischen den Abstreichplatten *f* und *g* liegende Elektrodenplatte *a* wird beim Niedergehen des Stempels

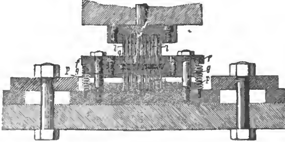


Fig. 54.

gleichzeitig von beiden Seiten durch die Stifte *l* und *i* mit Vertiefungen versehen. Die Druckfedern *p*, welche beim Niedergehen des Stempels zusammengedrückt werden, dehnen sich beim Hochgehen desselben wieder aus und entfernen so die Elektrodenplatte von den unteren Pressstiften *i*.

Verfahren zur elektrischen Darstellung von Ozon. — Albert Verley in Courbevoie bei Paris. — D. R. P. 108 376.

Das Verfahren, Ozon durch Schwingungen höherer Frequenz zu erzeugen, besteht darin, dass man einen zu dem Ozonisator *O* parallel geschalteten Kondensator *C* anwendet. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Anwendung der besonderen Anordnung, dass der Kondensator *C* parallel zum Ozonisierungsapparat *O* bei gleichzeitiger Einschaltung einer Funkenstrecke *a b* zwischen Kondensator *c* und Ozonisator *O* geschaltet ist. *T* ist ein Transformator mit den Polklemmen *P P*. Hierdurch wird erreicht, dass die elektrische Energie

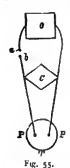


Fig. 55.

möglichst wenig äussere, als Wärmeentwickelung sich kundgebende Arbeit, dagegen möglichst viel in Ozonbildung resultierende Arbeit verrichtet.

Verfahren zum Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen



Stroms. — George Dexter Burton in Boston. — D. R. P. 108428.

Die Häute werden in ein Gerbbad eingehängt, dem gleichzeitig Farbstoffe zugesetzt sind. Unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes werden die Häute gleichzeitig gegerbt und gefärbt. Der Farbstoff kann auch erst nach erfolgter Gerbung dem Farbbad zugesetzt werden.

Erregerflüssigkeit für galvanische Batterien. — Henry Blumenberg jr. in Wakefield, V. St. A. — D. R. P. 108448.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus einem Chlorat und einem Bisulfat eines Alkalimetalles. Dieselbe liefert eine gute depolarisierende Wirkung, erhöht die elektromotorische Kraft and verringert, da freie Schwefelsäure in ihr nicht vorhanden ist, den Zinkverbrauch.

Elektrolytischer Elektrizitätszähler. — Charles Orme Bastian in London. — D. R. P. 108408.

Die Elektroden werden ohne Durchlöcherung der Wandungen des Gefässes von oben in den Elekrolyten eingeführt. Um die Elektroden möglichst dicht aneinander zu befestigen und doch zur Vermeidung eines Kurzschlusses sicher von einander zu trennen, sind die

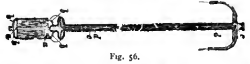


Fig. 56.

beiden Platinelektroden gekittet oder auf andere Weise an die Rippen *a* eines Gestelles *b* befestigt, welches mit den die isolierten Zuführungsdrähte einschliessenden Röhren *c d* aus einem Stück besteht.

ALLGEMEINES.

Promotionsordnung für Doktor-Ingenieure. Im »Staats-Anz.« ist die Promotionsordnung für die Erteilung der Würde eines Doktor-Ingenieurs durch die Technischen Hochschulen Preussens durch den Kultusminister bekannt gemacht worden. Die hauptsächlichsten Punkte derselben lauten: § 1. Die Promotion zum Doktor-Ingenieur ist an folgende, von dem Bewerber zu erfüllende Bedingungen geknüpft: 1. Die Beibringung des Reifezeugnisses eines deutschen Gymnasiums oder Realgymnasiums oder einer deutschen Oberrealschule. Welche Reifezeugnisse noch sonst als gleichwertig mit den vorbezeichneten Reifezeugnissen zuzulassen sind, bleibt der Entschliessung des vorgeordneten Ministeriums vorbehalten. 2. Den Ausweis über die Erlangung des Grades eines Diplom-Ingenieurs nach Massgabe der Bestimmungen, welche das vorgeordnete Ministerium hierüber erlassen wird. 3. Die Einreichung einer in deutscher Sprache abgefassten wissenschaftlichen Abhandlung (Dissertation), welche die Befähigung des Bewerbers zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten auf technischem Gebiete darthut. Dieselbe muss einem Zweige der technischen Wissenschaften angehören, für welchen eine Diplomprüfung an der Technischen Hochschule besteht. Die Diplomarbeit kann nicht als Doktordissertation verwendet werden. 4. Die Ablegung einer mündlichen Prüfung. 5. Die Entrichtung einer Prüfungsgebühr im Betrage von 240 Mk. § 2. Das Gesuch um Verleihung der Würde eines Doktor-Ingenieurs ist schriftlich an Rektor und Senat zu richten. Dem Gesuche sind beizufügen: a) Ein Abriss des Lebens- und Bildungsganges des Bewerbers. b) Die Schriftstücke in Urschrift, durch welche der Nachweis der Erfüllung der in § 1 Ziffer 1 und 2 genannten Bedingungen zu erbringen ist. c) Die Dissertation mit einer eidesstattlichen Erklärung, dass der Bewerber sie, abgesehen von den von ihm zu bezeichnenden Hilfsmitteln, selbständig verfasst hat. d) Ein amtliches Führungszeugnis. Gleichzeitig ist die Hälfte der Prüfungsgebühr als erster Teilbetrag an die Kasse der Hochschule einzuzahlen. § 3. Rektor und Senat überweisen das Gesuch, falls sich keine Bedenken ergeben, an das Kollegium derjenigen Abteilung, in deren Lehrgebiet der in der Dissertation behandelte Gegenstand vorzugsweise einschlägt, mit dem Auftrage, aus seiner Mitte eine Prüfungskommission mit einem Vorsitzenden, einem Referenten and einem Korreferenten zu bestellen. In besonderen Fällen kann auch ein Dozent, welcher dem Abteilungskollegium nicht angehört, oder ein Professor oder Dozent einer anderen Abteilung in die Kommission berufen werden. § 4. Nach Prüfung der Vorlagen durch die Kommission erstattet der Vorsitzende an das Abteilungskollegium einen schriftlichen Bericht, welcher nebst der Dissertation und den von dem Referenten und dem Korreferenten abgefassten Gutachten über dieselbe bei sämtlichen Mit-

gliedern des Abteilungskollegiums in Umlauf zu setzen ist. Hierauf entscheidet das Kollegium in einer Sitzung über die Annahme der Dissertation und bestimmt bei günstigem Ausfall die Zeit für die mündliche Prüfung. Der Restbetrag der Prüfungsgebühr ist vor der mündlichen Prüfung zu entrichten. § 5. Zu der mündlichen Prüfung sind einzuladen: das vorgeordnete Ministerium bezw. dessen ständiger Kommissar, Rektor und Senat sowie sämtliche Professoren und Dozenten der beteiligten Abteilung. Ausserdem hat jeder Lehrer an einer deutschen Technischen Hochschule oder Universität zu derselben Zutritt. Die mündliche Prüfung, welche mit jedem Bewerber einzeln vorzunehmen ist, wird von dem Vorsitzenden geleitet. Sie muss mindestens eine Stunde dauern und erstreckt sich, ausgehend von dem in der Dissertation behandelten Gegenstand, über das betreffende Fachgebiet. § 6. Unmittelbar nach beendeter Prüfung entscheidet das Abteilungskollegium auf den Bericht der Prüfungskommission in einer Sitzung darüber, ob und mit welchem der drei Prädikate: »Bestanden«, »Gut bestanden«, »Mit Auszeichnung bestanden« der Bewerber als bestanden zu erklären und die Erteilung der Würde eines Doktor-Ingenieurs an ihn bei Rektor und Senat zu beantragen ist. Der Senat fasst in seiner nächsten Sitzung über den Antrag des Abteilungskollegiums Beschluss. § 7. Der Beschluss des Senats wird dem Bewerber durch den Rektor mitgeteilt. Das Doktor-Ingenieur-Diplom wird ihm jedoch erst ausgehändigt, nachdem er 200 Abdrücke der als Dissertation anerkannten Schrift eingereicht hat. Vor der Aushändigung des Diploms hat er nicht das Recht, sich Doktor-Ingenieur zu nennen. Die eingereichten Abdrücke müssen ein besonderes Titelblatt tragen, auf dem die Abhandlung unter Nennung der Namen des Referenten und des Korreferenten ausdrücklich bezeichnet ist als: von der Technischen Hochschule zu . . . . . . zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation . . . . § 10. Bedürftigen und besonders würdigen Bewerbern kann der zweite Teilbetrag (§ 4 letzter Absatz) der Prüfungsgebühr auf Vorschlag der Abteilung vom Senat erlassen werden. § 11. Von dem Nichtbestehen der Prüfung oder von der Abweisung eines Bewerbers ist sämtlichen deutschen Technischen Hochschulen vertrauliche Mitteilung zu machen. Eine abermalige Bewerbung ist nur einmal und nicht vor Ablauf eines Jahres zulässig. Dies gilt auch, wenn die erste erfolglose Bewerbung an einer anderen Hochschule stattgefunden hat. War die erste Bewerbung an der nämlichen Hochschule erfolgt, und war bei derselben die Dissertation angenommen worden, aber die mündliche Prüfung ungünstig ausgefallen, so ist nur die letztere zu wiederholen und nur der zweite Teilbetrag der Prüfungsgebühr nochmals zu entrichten. § 12. In Anerkennung hervorragender Verdienste um die Förderung der technischen Wissenschaften kann auf einstimmigen Antrag einer Abteilung durch Beschluss von Rektor und Senat unter Benachrichtigung der übrigen deutschen Technischen Hochschulen die Würde eines Doktor-Ingenieurs Ehren halber als seltene Auszeichnung verliehen werden.

Das neue Reichsgesetz, betreffend die Patentanwälte, vom 21. Mai 1900 ist in No. 17 des Reichs-Gesetzblattes veröffentlicht worden. Es umfasst 22 Paragraphen, welche als wichtigste Bestimmungen folgende aufweisen: Bei dem Kaiserlichen Patentamte wird eine Liste der Patentanwälte geführt. In die Liste werden Personen, welche andere in Angelegenheiten, die zum Geschäftskreise des Patentamtes gehören, vor demselben für eigene Rechnung berufsmässig vertreten wollen, auf ihren Antrag eingetragen. Die Eintragung ist nur zulässig, wenn der Antragsteller seine technische Befähigung und den Besitz der erforderlichen Rechtskenntnisse nachweist. Auch muss der Patentanwalt im Inlande wohnen, das 25. Jahr vollendet haben und in der freien Verfügung seines Vermögens unbeschränkt sein. Die Eintragung wird versagt, wenn der Betreffende sich eines unwürdigen Verhaltens schuldig gemacht hat. Als solches sind politische, wissenschaftliche und religiöse Ansichten oder Handlungen nicht anzusehen. Wird die Eintragung versagt, so steht der Beschwerdeweg offen. Ueber die Beschwerde entscheidet ein Ehrengericht, das aus einem rechtskundigen und technischen Mitgliede und drei Patentanwälten besteht. Gegen die Entscheidung des Ehrengerichts kann Berufung eingelegt werden; die Angelegenheit kommt dann vor den Ehrengerichtshof, der aus drei Mitgliedern des Patentamtes, von denen der Vorsitzende und ein Mitglied rechtskundig sein müssen, und vier Patentanwälten besteht. Für die technische Befähigung ist erforderlich, dass der Betreffende im Inland als ordentlicher Hörer an einer Universität, Technischen Hochschule oder einer Bergakademie sich dem Studium naturwissenschaftlicher und technischer Fächer gewidmet und eine staatliche oder akademische Fachprüfung bestanden hat; ausserdem muss er mindestens ein Jahr hindurch in praktischer, gewerblicher Thätigkeit gearbeitet und hierauf mindestens zwei Jahre hindurch eine praktische Thätigkeit auf dem Gebiete des Rechtsschutzes ausgeübt haben. Eine Ausbildung im Auslande kann als ausreichend anerkannt werden; die Fachprüfung muss aber im Inlande abgelegt werden. — Der Besitz der erforderlichen Rechtskenntnisse wird durch eine schriftliche und mündliche Prüfung vor einer Kommission, bestehend aus Mitgliedern des Patentamtes und aus Patentanwälten, festgestellt. — Die Patentanwälte werden durch Handschlag auf die gewissenhafte Ausübung ihres Berufes verpflichtet. Personen, welche die Patentanwälte im Verkehr mit dem Patentamt ständig vertreten, werden in eine besondere Spalte der Patentanwaltsliste eingetragen. Sie müssen im allgemeinen die Bestimmungen für Patentanwälte erfüllen, jedoch genügt ein Alter von 21 Jahren und nach der Ablegung der staatlichen oder akademischen Fachprüfung eine einjährige, praktische Thätigkeit auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes. — Rechtsanwälte brauchen nicht in die Patentanwaltsliste eingetragen zu werden. Wer, ohne in die Patentanwaltsliste eingetragen zu sein, sich den Titel als Patentanwalt oder einen ähnlichen Titel beilegt, wird mit Geldstrafen bis zu 300 Mk. oder Haft bestraft. Diejenigen Patentanwälte, die seit dem 1. Januar 1899 berufsmässig die Vertretung in Patentsachen ausgeübt haben, können, ohne eine Prüfung abzulegen, in die Liste aufgenommen werden. Ein bezüglicher Antrag muss vor dem 1. April 1901 gestellt sein. Ueber die Zulassung ohne Prüfung entscheidet die Prüfungskommission. Das Gesetz tritt am 1. Oktober 1900 in Kraft. Solange die zur Ausführung dieses Gesetzes erforderliche Anzahl von Patentanwälten in die Liste noch nicht eingetragen ist, werden an deren Stelle durch den Reichskanzler Personen bestellt, welche bisher andere in Angelegenheiten des gewerblichen Rechtsschutzes für eigene Rechnung berufsmässig vertreten haben.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Pfanhauser, Wilh., Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung. Wien, Spielhagen & Schnorich, Verlagsbuchhdlg. I, Kumpfgasse 7.

Wie schon der Name des Verfassers sagt, ist das vorliegende Werk vollkommen aus der Praxis herausgenommen, und es sind die reichen, praktischen Erfahrungen sowohl des Herrn Dr. Pfanhauser sen., welcher bereits im Jahre 1873 seine Fabrikation für Maschinenapparate, Chemikalien und Bedarfsartikel für galvanische Anstalten, Galvanoplastik und Metallpolierung begonnen hatte, niedergelegt, wie auch diejenigen des Herrn Dr. W. Pfanhauser jr., welcher die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrochemie und Elektrotechnik bei seiner Mitarbeiterschaft an demselben verwendete. Da jedoch ein richtiges, praktisches Arbeiten, besonders auf dem vorgenannten Gebiete, ohne eine einigermassen theoretische Kenntnis unmöglich ist, so sind auch die Grundzüge der für das vorliegende Gebiet massgebenden Theorieen in Kürze mit eingefügt. Die Darstellung, insbesondere des letzten Gebietes ist so klar und deutlich gehalten, dass auch der Mann mit einfacherer Vorbildung ein genügendes theoretisches Wissen durch das Studium derselben sich wird aneignen können. Zahlreiche Abbildungen, welche dem Werke beigegeben sind, erleichtern das Verständnis und machen den Arbeitenden mit dem Wesen der Apparate besser und leichter bekannt, als es blosse Worte vermöchten. Die Ausstattung des Werkes ist in jeder Hinsicht eine vorzügliche zu nennen, und wir empfehlen dasselbe aufs beste der Beachtung unserer Leser.

Le Blanc, Prof. Dr. Max, Lehrbuch der Elektrochemie. Zweite vermehrte Auflage. Mit 33 Figuren. Leipzig, Verlag von Oscar Leiner. 1900. Preis 6 M.

Wir haben bereits beim Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes eine Charakteristik desselben gegeben (s. diese Zeitschrift Jahrg. II. S. 215) und können unser Urteil über die zweite Auflage auch nur wiederum dahin zusammenfassen, dass der Titel des Werkes als Lehrbuch der Elektrochemie ganz entschieden viel zu weit gefasst ist und den gebotenen Inhalt nicht richtig charakterisiert. Der letztere stellt sich vielmehr fast lediglich als eine ausführliche Darstellung der Ionen-Theorie dar. Auch da, wo nicht ausschliesslich die Ionen behandelt sind, wie im letzten Teil des Werkes, sind die Verhältnisse der Praxis entweder garnicht berücksichtigt oder doch so kurz geschildert, dass das Werk als ein Lehrbuch des Gesamtgebietes der Elektrochemie in keinem Falle gelten kann. Der Titel würde richtiger heissen: Ausführliche Darstellung der theoretischen Elektrochemie auf Grund der Ionentheorie. Hiermit wäre der Inhalt scharf und klar präzisiert und für diejenigen, welche sich ausführlich über die letztgenannte Theorie unterrichten wollten, könnte das Werk als ein ausführlicher, in jeder Beziehung hervorragender Führer bestens empfohlen werden.

Hjelt, Edyard, Aus Jac. Berzelius und Gustav Magnus Briefwechsel in den Jahren 1828-1847. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1900. Preis 3 Mk.

Es ist bekanntlich eine der schätzenswertesten Eigenschaften des grossen Altmeisters der Chemie, Jacob Berzelius, dass derselbe bei seinen Arbeiten und beim gegenseitigen Austausch neuer Ideen sich nicht allein auf einen engen Kreis beschränkte, sondern dass er mit fast allen Zeitgenossen in Briefwechsel stand. Die hervorragendsten Chemiker seiner Zeit verdanken ihm Anregung und Belehrung, und mit Recht hat man deshalb in jüngster Zeit verschiedentlich die Briefe von Berzelius an seine Fach- und Zeitgenossen gesammelt und sie als wertvolle Beiträge zur chemischen Litteratur kennen und schätzen gelernt. Für uns liegt nun eine neue Bereicherung in dieser Art von Litteratur, nämlich der Briefwechsel zwischen Berzelius und Gustav Magnus aus den Jahren 1828—1847. Wie mit seinen anderen Schülern, so ist Berzelius auch mit Gustav Magnus, der sich längere Zeit bei ihm in Stockholm zu Studienzwecken aufhielt, in der Folgezeit in regem, schriftlichem Verkehr geblieben. Die vorliegenden Briefe behandeln nicht nur wissenschaftliche Probleme, sondern sie gewinnen dadurch noch einen ganz besonderen Reiz, dass Magnus in ihnen vielfach Berliner Verhältnisse, sowie den Kreis von Forschern schildert, in welchem er sich damals bewegte. Wie alles, was von Berzelius herstammt, sich als Lektüre durch die wunderbar klare Diction und die anregende Art und Weise der Schilderung auszeichnet, so auch diese Briefe. Wir sind überzeugt, dass dieselben jedem unserer Leser genussreiche Stunden bereiten werden.

Bermbach, Dr. W., Elektrizitätswerke, elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung. Gemeinverständliche Darstellung. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 130 Abbildungen. Wiesbaden, Verlag von Lützenkirchen & Bröcking. 1900. Ladenpreis 3,60 M.

Das vorliegende Werk richtet sich vor allen an solche Leser, bei denen grössere mathematische und physikalische Kenntnisse nicht vorausgesetzt werden. Es ist jedoch auch für diejenigen bestimmt, die sich eingehender mit der vorliegenden Materie beschäftigen wollen, und so sind sowohl im Texte wie am Schlusse des Werkes in besonderen Anmerkungen zahlreiche litterarische Angaben zusammengestellt, durch welche sich derjenige, der ein eingehenderes Studium wünscht, leicht über die betreffenden Originalarbeiten informieren kann. Der Umstand, dass das Werk in kurzer Zeit zwei Auflagen erlebte, spricht schon für seine Brauchbarkeit, und es ist in der That der Stoff in klarer und verständlicher Weise und doch mit grosser Vollständigkeit und erschöpfend genug behandelt.

Peters, Dr. Franz., Elektrometallurgie und Galvanotechnik Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege. In vier Bänden. Mit 72 Abbildungen. Wien, Pest, Leipzig. A. Hartleben's Verlag. Preis 3 M.

In dem vorliegenden Werk, das in vier Bände zerfällt, hat der Verfasser versucht, das Gesammtgebiet der Elektrometallurgie und Galvanotechnik eingehend zu behandeln. Es ist ein besonderer Vorzug des Werkes, dass es nicht, wie viele andere Lehrbücher, sich einseitig auf die Zeitschriftenlitteratur stützt, sondern dass es auch in erster Linie die gesammte Patentlitteratur in ausgedehntem Masse herbeizieht. Welchen Wert eine derartige Behandlung des Stoffes für die Praxis und für den Praktiker hat, braucht wohl nicht näher erläutert zu werden. Es wird manche Mühe und Arbeit und manche unnütze Zeitverschwendung durch die Benutzung desselben gespart werden. Wie wir uns durch Stichproben überzeugt haben, wurde die Litteratur mit grosser Vollständigkeit benutzt, und wenn sich natürlich bei einem umfangreichen Werk, wie dem vor-

liegenden, eine vollständige Lückenlosigkeit schon aus dem Grunde nicht wird erzielen lassen, weil während der Drucklegung, ja sogar während der Expedition stets noch neue Schriften veröffentlicht werdeo, so ist dennoch hier eine Vollständigkeit geboten, wie wir sie noch bei keinem zweiten Werke hemerkt haben. Der erste Band des Werkes behandelt die Halb- and Leichtmetalle, und es sind in demselben sämtliche in diese Klasse gehörigen Metalle, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung, Bearbeitung und Verwendung behandelt. Der zweite Band ist ausschliesslich und allein dem Kupfer gewidmet und stellt eine Sammlung alles dessen dar, was über das Kupfer and seine elektrolytische Behandlung bis jetzt bekannt ist. Es ist hiermit eine Monographie des Kupfers geschaffen worden, die durch ihre Ausführlichkeit und Vollständigkeit einen hohen Wert in sich birgt. Im dritten Band sind die Edelmetalle abgehandelt, während der vierte sich mit dem Zink, dem Blei, dem Nickel und dem Kobalt beschäftigt. Wir möchten noch ganz besonders darauf hinweisen, dass dem Werke ein ausführliches Namensverzeichnis, sowie ein nach Ländern geordnetes Verzeichnis beigegeben ist, so dass also die Arbeit des Nachschlagens ganz ungeheuer erleichtert wird, und jedes mühselige and zeitraubende Suchen bei Benutzung des Werkes wegfällt. Wir zweifeln nicht, dass das schöne und sorgfältig bearbeitete Werk sich unter unseren Lesern viele Freunde erwerben wird.

GESCHÄFTLICHES.

Registrierendes Präzisions - Ampèremeter. Von der Firma Gans u. Goldschmidt-Berlin war auf der Kieler Ausstellung ein neues registrierendes Instrument ausgestellt worden, welches proportionale Teilung besitzt und aperiodisch ist. Die Zeigerspitze, mit Schreibstift ausgerüstet, schwingt frei von der den Registrierstreifen tragenden Trommel und wird periodisch alle drei Sekunden vermittelst einer Andrückvorrichtung in eine jeweilige Stellung gegen den Registrierstreifen gedrückt. Der Registrierstreifen wird in einer Stunde einmal an dem Registrierstift vorbeigeführt. Das die Trommel bewegende Uhrwerk ist mit einer einfachen Vorrichtung versehen, um zu bewerkstelligen, dass die einmalige Umdrehung der Trommel, statt in einer Stunde, in zwölf Stunden stattfindet; hierdurch wird der Apparat besonders geeignet, um beispielsweise Kapazitätsproben an Akkumulatoren mit verschiedener Entladungsdauer auszuführen. Der Apparat war von 0 bis 100 Ampère geaicht, ist aber auch für mehrere Empfindlichkeiten ond als kombinierte Volt- und Ampèremeter zu aichen, geeignet. Der Nullpunkt war in die Mitte der Skala verlegt, sodass die Ladung und Entladung nach entgegengesetzter Richtung hin registriert wurde. Die Spezialfabrik elektrischer Messapparate von Gans u. Goldschmidt, Berlin N., Elsasserstr. 8, versendet auf Wunsch gern ihre Preisliste, die vor kurzem reich illustriert und in hübscher Ausstattung erschienen ist.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 4e. V. 3623. Verfahren zur Herstellung von Zündmassen für Gase. — Valkan Gesellschaft für selbstzündende Glühkörper mit beschränkter Haftung, Berlin, Burgstr. 28.

Kl. 12a. H. 23502. Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. — Max Haas, Aue i. S. Bahnhofstr., u. Dr. Felix Oettel, Radebeul b. Dresden, Bismarckstr. 3.

Kl. 12g. Sch. 15316. Zur Aufnahme von Kontaktsubstanzen dienende Tonkörper. — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cie., Winkel a. Rh.

Kl. 12o. K. 16232. Verfahren zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehenden o-Chlorbenzylchlorid. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

Kl. 12i. H. 19731. Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofen-Prozessen durch Reduktion der Eisenerze ausgefällten Abfallprodukte. — Hermann L. Hartenstein, Bellaire, Belmont County, Ohio, und George A. Weber, Chicago, Ill., V. St. A.

Kl. 12. A. 6626. Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Anm. A. 6623. Charles Ernest Acker, 424 Pine Avenue, Niagara Falls, Niagara County, New York, V. St. A.

Kl. 12. N. 4430. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. — Dr. Paul Naef, New York, 15, 3rd. Avenue, New Brighton.

Kl. 12f. V. 3574. Vorrichtung zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. — Dr. Louis Eduard Otto de Visser, Schiedam.

Kl. 21. Z. 2816. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper. — Heribert Zehrlaut, Mainz, Kaiserstr. 31.

Kl. 21h. H. 22449. Sammlerelektrode. — Samuel Yoke Heebner, Philadelphia; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstrasse 32.

Kl. 21h. R. 13677. Galvanische Batterie mit innerer Heizung. — William Stepney Rawson, Westminster; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 21b. L. 13282. Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. — Henry Leitner, London; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstrasse 80.

Kl. 21b. D. 9374. Galvanisches Element. — Hermann Jacques Darcum, Philadelphia, V. St. A.; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21f. B. 26696. Bogenlampe mit metallsalzhaltigen Elektroden. — Hugo Bremer, Neheim a. Rh.

Kl. 21g. S. 12481. Verfahren zur Herstellung isolierter Eisenbleche für elektromagnetische Zwecke, sowie papierüberzogener Bleche überhaupt. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21b. J. 5484. Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner, Stockholm. Vertr.: E. Schmatolla, Berlin, Kanonierstr. 26a.

Kl. 22. E. 6365. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Vergoldung, Versilberung oder anderen Metallisierung auf tierischen Membranen. — Erben des verstorbenen Wilhelm von Miller, u. Witwe Frau Helene von Miller, geb. Sedlmayr, b. Richard von Miller, Gottfried von Miller, Albert von Millar, Elisabeth von Miller u. Dr. C. O. Hars, München.

Kl. 40. E. 6627. Regelungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckart & Co., Nürnberg.

Kl. 40a. M. 17504. Verfahren zur Auflockerung von Erz durch Abschrecken in Wasser. — Karl Miller Ore Reduction Syndicate Ltd., London.

Kl. 48a. P. 11346. Verfahren zum Ueberziehen von Zink- und Stahlblechen und -Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege. — Johann Popp, Nürnberg, Schlossäckerstr. 8.

Kl. 48c. W. 16038. Verfahren, Gläser und Emaillen durch Zusatz von Titansäure weiss zu trüben. — Wupperman & Co., Amberg, Haselmühle.

Erteilungen.

Kl. 12. 113055. Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. — J. Hargreaves, Farnworth-in-Widness, England.

Kl. 12. 112818. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate u. dgl. — H. Carmichael, Boston, 12 Perl Street; Vertr.: Dr. L. Sell, Berlin, Dorotheenstrasse 22.

Kl. 12. 112832. Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material mittels elektrischer Widerstandserhitzung. — Electric Reduction Co. Limited, London.

Kl. 12q. 113128. Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit Milchsäure und Gerbsäuren. — Société chimique des Usines du Rhône anct Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon.

Kl. 12. 113086. Verfahren zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat. — R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh.

Kl. 12. 112800. Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Silicium. — Dr. B. Scheid, Frankfurt a. M., Adalbertstr. 52.

Kl. 21. 112882. Verfahren zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit Elektrolyt-Glühkörpern. — E. Sander u. H. Zerning, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21f. 113228. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper: Zus. z. Pat. 109864. — W. L. Voelker, London.

Kl. 21b. 113207. Sammlerelektrode mit aus nicht leitendem Stoff hergestelltem Massetrāger. — A. Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21. 113052. Verfahren zur Herstellung von elektrolytischen Glühkörpern. — P. Scharl, Berlin, Alexanderstr. 27.

Kl. 40. 112988. Ofen zur Herstellung von manaarcarbidhaltigem Calciumcarbid. — P. Ph. H. Macé, Paris; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 40. 112989. Verfahren zum Legieren von Metallen und Metalllegierungen mit Magnesium. — Aluminium- u. Magnesium-Fabrik, Hemelingen b. Bremen.

Kl. 40. 113037. Verfahren zur Darstellung von Metallen oder Legierungen. — Dr. G. Döllner, Rixdorf b. Berlin, Mühlenstr. 1/2.

Kl. 40. 112890. Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. — U. Le Verrier, Paris; Vertr.: Dr. R. Wirth, Frankfurt a. M.

Kl. 40a. 113145. Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze. — J. Diather, Niederlahnstein, u. M. Merz, Kall i. d. E.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12. 134566. Mit Vertiefungen an der gekrümmten Oberfläche versehene feste Körper zum Mischen und Befördern von Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen. — Capitaine & v. Hertling, Berlin.

Kl. 12. 135432. Extraktionshülsen aus Aluminium, Glas, Porzellan oder anderem festen Material, mit oder ohne Handgriff und mit siebartig durchlochtem Boden. W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien.

Kl. 21. 135734. Klemme zur Verbindung der Zuleitung mit der Kathoden- oder Anodenstange an elektrischen Bädern mit konisch in einander greifenden, durch eine Uebermutter gegen einander gepressten Kontaktflächen. — Gebr. Rzacke, Aachen.

Kl. 21. 135283. Kombinierte positive Elektrodenplatte, bestehend aus einer Verbindung von metallischen Schutzplatten mit dazwischen gelegter pastierter Platte. — C. F. Aurich, Dresden, Maximiliansallee 1.

Kl. 21. 135461. Aus sich kreuzenden Stäben bestehendes Isolier-Gitter für Akkumulatoren-Elemente. — Baeumcher & Co., Dresden.

Kl. 21. 135308. Glasgefäss mit inneren Ansätzen zur Aufnahme des Zinkgefässes für galvanische Elemente. G. Domass, Gr. Lichterfelde, Verlängerte Wilhelmstr. 1.

Kl. 21. 135883. Galvanische Batterie mit auf den neigbaren Bordbrettern eines Schränkchens angeordneten Elementen in Form von Wannen, deren Böden durch die Kathoden selbst gebildet sind. — Leopold Ehrenberg, Berlin, Lessingstr. 56.

BERICHTIGUNG.

In Heft III Seite 55 dieses Jahrganges ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben, den wir hiermit berichtigen. Unterhalb der Zeichnung ist statt „Schnelligkeitsdurchmesser" zu setzen „Schenkeldurchmesser".

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 6. 1. September 1900.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank.*

1. Allgemeine Erläuterungen.[1])

Wir gehen aus von dem Satze: Jeder Körper besitzt eine ihm eigentümliche negative Ladung. Deren Potential hängt ab von Temperatur, Konzentration, Umgebung und Vergangenheit des Körpers. Von der Vergangenheit insofern, als das Potential der Ladung mitbestimmt wird von dem elektrischen Zustand der Körper, mit denen er vorher in Berührung war. Für Leiter erster Klasse wird der Einfluss dieses Faktors eliminiert, bezw. derselbe auf einen konstanten Normalwert immer wieder zurückgeführt, indem man sie ableitend mit der Erde verbindet. Durch Berührung erhält der Körper das Potential der Erde, und von diesem Zustand aus hängt das Potential jener Ladung ab von der Temperatur, Konzentration und Umgebung des Körpers. Es kann also dann der Einfluss dieser drei Bedingungen auf jenes Potential allein studiert werden. Der Wert des Potentials des normalelektrischen Zustandes kann auch mit der Zeit Veränderungen erfahren, die Zeit gerechnet von dem Momente, da die Berührung mit der Erde aufgehoben wird, bei konstant gehaltenen übrigen Bedingungen. Bei Isolatoren kann man von ableitender Berührung nicht sprechen. Die Beeinflussung, welche ihr elektrischer Zustand durch die Berührung mit anderen Körpern erfahren hat, kann dadurch auf einen konstanten Wert reduziert werden, dass man sie lange Zeit sich selbst überlässt und ihre Oberfläche wiederholt ableitend berührt, indem man sie z. B. durch eine Flamme zieht.

Jedoch ist durch das Potential allein der ganze übrige elektrische Zustand selbst innerhalb eines Metalles noch nicht vollständig bestimmt, worauf die ganze Untersuchung immer wieder hinweist.

Den elektrischen Zustand, den ein Körper innerhalb eines bestimmten Normalmediums angenommen hat, nach der Verbindung mit der Erde, nennen wir den normalelektrischen Zustand[2]). Zwei Körper können also gleiche Potentiale (z. B. das ihrer Umgebung oder das der Erde) haben und doch verschiedene »elektrische Zustände«.

Die Kontaktwirkung verändert nun, wie sich zeigen wird, sowohl die elektrische Intensität als das elektrische Potential der

[1]) In mehreren aufeinanderfolgenden Abhandlungen wird der Verfasser die Bedeutung und grosse Tragweite sowie den Nutzen des neuen allgemeingiltigen Prinzipes insbesondere in seiner Anwendung auf elektrochemische Erscheinungen behandeln und dasselbe zu neuen allmeinen, sowie der experimentellen Prüfung zugänglichen Schlussfolgerungen benutzen. (Die Red.).

[2]) Das thermoel. Potential, München 1895. Jos. Ant. Finsterlin Nachf. S. 21.

beiden Metalle, die in Kontakt kommen. Ein der Kontaktwirkung unterlegenes Stück Metall kann also mit einem andern Stück derselben Sorte Metall, das genau dasselbe Potential, wie das erste hat, noch Kontaktwirkung erzeugen. Dies meinte ich, als ich in der Abhandlung Beschreibung eines perpetuum mobile zweiter Art[1]) sagte, ein Metall, das der Kontaktwirkung mit einem andern unterlegen war, kann abermals Kontaktwirkung mit einem Stücke desselben Metalls im normalelektrischen Zustande ausuben, während man fruher für diesen Fall den ganzen Effekt auf Rechnung der Leitung, also einer statuierten Potentialverschiedenheit setzte.

Der mit den eben angeführten näheren Bestimmungen hingestellte Satz, dass jeder Körper eine ihm eigentümliche negative Ladung besitzt, tritt in der Abhandlung das thermoelektrostatische Potential als Folgerung auf, und als solche ist mechanisch begreifbar, wie die negative Ladung entstanden ist und wie sich überhaupt Wärme in Elektrizität zu verwandeln vermag. Hier aber wollen wir jenen Satz als Prinzip hinstellen.

Wir können es das Prinzip der natürlichen Elektrisierung nennen. Die Zweckmässigkeit dieses Namens wird klar durch den Hinweis auf die Fragestellung der früheren Elektrostatik, woher irgendwo beobachtete elektrische Ladungen kommen, indem man eben keine andere Elektrizitätserregung als durch künstliche Mittel, wie Reibung, Kontakt etc. kannte. Die Frage von Helmholtz in seiner Kontroverse mit Zöllner über die Ursache der elektrischen Ladung der Kometen, wohin die positive Elektrizität komme, erledigt sich durch unser Prinzip von selbst.

Als Ausdruck dieses Prinzipes können wir die Formel betrachten: $E = \gamma T$, d. h. jede E. M. K., die aus molekularen Prozessen entspringt, lässt sich in zwei Faktoren zerlegen, von denen der eine die absolute Temperatur T, der andere γ eine von den Stoffeigenschaften des Systems abhängige Grösse ist, die sich manchmal (z. B. beim galvanischen Element) zweckmässig in mehrere Summanden γ_1, γ_2 etc. zerlegen lässt, indem je nach der Art der Energiezufuhr zum gegebenen System $\gamma_n T$, oder γ_n selbst, für kleinere Temperaturanderungen als konstant betrachtet werden können.

Die Verschiedenheit der Entladungspotentiale beider Elektrizitaten, die stärkere Erwärmung der + Elektrode beim Bogenlicht, die + Elektrisierung eines Körpers der von ultraviolettem Licht bestrahlt wird, die negative Ladung der Erde. die Gesetze der Kontaktelektrizität und der Reibungselektrizität etc. folgen sofort und ungezwungen aus diesem Prinzip. Es ist kein Widerspruch gegen diesen Satz, dass manche dieser Erscheinungen stark modifiziert werden durch andere Umstände, so wenig, wie das Aufsteigen eines Korkes in Wasser in Widerspruch steht mit dem Satze: Alle Körper fallen gegen die Erde.

Nun bemerkt man doch von einer derartigen negativen Ladung im Allgemeinen nichts. Also ist ihr Potential entweder gleich dem der Umgebung oder die Ladung ist paralysiert durch eine andere, wenn nämlich das Potential derselben verschieden von dem der Umgebung. Da die Umgebung des Körpers ebenfalls eine negative Ladung besitzt, so ist nur paralysiert die aus der Differenz der Potentiale des Körpers und seiner Umgebung herstammende Ladung, durch eine andere an der Oberfläche des Körpers. Eine solche paralysierende Ladung ist also nur vorhanden, wenn das Potential der Ladung verschieden von dem der Umgebung und man von der Ladung doch nichts merkt. Nach Lord Kelvin nimmt man ja bekanntlich zur Erklärung der pyroelektrischen Erscheinungen auch eine permanente elektrisehe Ladung der Krystalle an, die dann auch infolge einer kompensierenden Oberflächenschicht nach aussen hin unbemerklich wird. (Weiteres über diesen Punkt siehe Betrachtungen über die paralysierende Schicht und über die Bedeutung der Oberflächenschichten.)

Zweckmässig kann nun der Wert des Potentials dargestellt werden durch eine Formel von der Form $\mu \frac{n}{\alpha} T$, worin μ eine Konstante für das gegebene Metall innerhalb eines bestimmten Mediums, n eine Funktion der Konzentration (Dichte) des Körpers, T dessen absolute Temperatur, α dessen Molekulargewicht. Eigentlich hat es für unseren hier eingenommenen Standpunkt nur historische Bedeutung, $\frac{n}{\alpha}$ nicht zu einem einzigen Koeffizienten zusammenzufassen, oder auch α mit in μ hereinzunehmen. In der Abhandlung »Das thermoelektrische Potential« tritt der Wert des eingeprägten Potentials in der Form $C\frac{n}{\alpha}T$ auf, worin C eine Konstante für alle Metalle ist. Das μ in der hier gegebenen Formel besteht also sonach aus zwei Teilen, einem der unabhängig von der Umgebung und der für alle Metalle

[1]) Januar- und Februarheft der »Elektrochemischen Zeitschrift« 1898.

denselben Wert hat, und einem Teil, der sich auf das umgebende Medium bezieht (C war nämlich $\frac{2A}{10g}$ w, worin A das mechanische Wärmeäquivalent, g = Erdbeschleunigung, w = Konstante des Dulong-Petit'schen Gesetzes). Der Einfluss der Umgebung war also dort noch nicht explicite berücksichtigt, indem stillschweigend angenommen war, dass der Aether des Körpers Spannungen erleide, deren Wert von der Umgebung abhängt, und die dann ihren Einfluss in einer Veränderung von n mit der Umgebung geltend machen.

Jene Zusammenfassung von $\frac{n}{\alpha}$ zu einem Koeffizienten machen wir nicht, weil einerseits dadurch keine weitere Vereinfachung erzielt wird, anderseits bei der Beurteilung gewisser Abweichungen im Wert des eingeprägten Potentials von allgemeinen Gesetzmässigkeiten (betreffend die Abhängigkeit von der Konzentration) das Verständnis für ihre theoretische Bedeutung erleichtert und überhaupt ermöglicht wird, die Frage zu beantworten, ob man es nur mit Zufälligkeiten oder tiefer liegenden verborgenen Gesetzmässigkeiten bei jenen Abweichungen zu thun habe. Ein Stützpunkt für solche Schlüsse ist wenigstens damit gegeben. Bei diesen hier angedeuteten feineren Betrachtungen müsste man namentlich dann auch, ausser auf die Masse, auf den Molekulardurchmesser Rücksicht nehmen. Für die Metalle insbesondere ist jene Lostrennung des α berechtigt, weil, wie die Erfahrung zeigt, die Werte μ und n für sie nicht so starke Unterschiede erreichen, als die Atomgewichte, woraus sich dann gewisse Schlüsse ziehen lassen und eine Vergleichung der elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Metalle ermöglicht wird, während dies sonst nicht möglich wäre. Wie die Betrachtung der Entstehungsweise des eingeprägten Potentiales lehrt, spielt auch der Molekulardurchmesser eine Rolle. Diesen explicite in der Formel für die Metalle zu berücksichtigen, habe ich nicht für nötig, weil unnütz, gehalten. Wäre es gelungen, eine Funktion aufzufinden, die den Einfluss der Konzentration allein anzugeben vermöchte, so erforderten die tiefer gehenden Betrachtungen über die feineren Verhältnisse, durch welche die Potentialdifferenz an der Grenzfläche Metall Elektrolyt bedingt, bez. modifiziert wird, eine derartige Berücksichtigung. Man glaubte eine solche Funktion, die die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration allein angiebt, gefunden zu haben. Nach derselben wäre das Potential proportional dem natürlichen Logarithmus der Konzentration. Ich selbst habe die Variation der Potentialdifferenz umgekehrt proportional dem osmotischen Druck (nicht der Konzentration!) gesetzt. Wenn dies richtig ist, so werden wir sagen, die Abweichungen der Potentialdifferenz von der Proportionalität mit der Konzentration rühren wesentlich von α und dem Molekulardurchmesser her und wohl auch von Veränderungen der Dielektrizitätskonstante. In der Formel $\mu \frac{n}{\alpha} T$ steckt der Einfluss des Molekulardurchmessers im Werte n.

An der Formel $\mu \frac{n}{\alpha} T$ fällt die Aehnlichkeit mit der Formel für den Druck eines Gases auf. Der Gasdruck ist nämlich $p = R \frac{\gamma}{m} \vartheta$, worin γ die Dichte, m des Molekulargewicht, ϑ die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Das eingeprägte Potential hat dieselbe Formel, wie dieser Druck. Weil nun eingeprägtes Potential und osmotischer Druck identisch sind, wie man aus der Diffusion schliessen muss (siehe die Abhandlung: Beschreibung eines perpetuum mobile zweiter Art), so ist die Analogie des osmotischen Drucks mit dem Gasdruck mehr als eine bloss formale, aber die Entstehungsweise des ersteren ist eine ganz andere als die des letzteren. Er stammt nicht von den Stössen der Moleküle auf die Wand, auch nicht von einer Anziehung zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel, er ist überhaupt nicht wirklich vorhanden als Druck, sondern nur als Tendenz dazu, d. h. der Körper, welchen die Lösung darstellt, vermag das Lösungsmittel auf eine maximale Höhe hinaufzudrücken, wenn Flüssigkeit zufliesst, und in dem Masse, als Flüssigkeit zufliesst, tritt der Druck in Wirkung; wirklich hat er immer nur den Wert, den die Höhe der Flüssigkeitssäule in dem gegebenen Momente angiebt. Jenes Maximum, das der Druck erreichen kann, ist nun durch die Gasformel dargestellt. Die Lösung besitzt aber nur die Tendenz zu jenem Maximum, wirklich vorhanden ist der Druck nicht. Die Frage, warum durch eine Lösung mit grossem osmotischen »Druck« das Gefäss, in dem sie sich befindet, nicht zerschmettert wird, erledigt sich damit von selbst.

Mit dem eingeprägten Potential ist es ebenso. In dem Masse, als Aether zu den Metallen strömen kann, steigt in denselben an. Es ist auch nur als Tendenz vorhanden und erfordert zu seiner Entfaltung das Zuströmen von Aether. Die kontaktelektrischen Erscheinungen beruhen gerade auf diesem

Verhalten, wie aus dem Folgenden klar hervorgehen wird. —

Bei den Gasen hat man eine Beziehung zwischen Druck, Volum, Temperatur erkannt, ehe man eine Erklärung dafür besass. Der Weg zur Erkenntnis ist dort umgekehrt begangen worden, als in unserem Fall. Eingeprägtes Potential, normalelektrischer Zustand, paralysierende Schicht, verborgene Kapazität sind hier mehr theoretisch erschlossen und die genauen physikalischen Gesetze ihrer Abhängigkeit sind noch zu suchen.

Die Formel $\mu \frac{n}{\alpha} T$ wird sich nach der zukünftigen Erforschung des vorliegenden Gebietes in unserem Wissensschatze verhalten, wie die angenäherte Boyle-Mariotte'sche Formel zu den Zustandsgleichungen von van der Waals und Clausius. Es wird dazu noch gewaltiger experimenteller Arbeit bedürfen, derselben Art, wie sie, seit Galilei das Thermometer erfand, von der Wissenschaft fortgeführt wurde bis herauf zu Black, Lavoisier und Laplace, Gay-Lussac, Regnault, Dulong und Petit, Magnus, Clement und Desormes etc. für die thermodynamischen Eigenschaften der Materie. Damit ist gleichzeitig das Ziel bezeichnet, dem die Forschung in diesem Gebiete zuzustreben hat. Indem ich darauf hinwies, dass es ein thermoelektrostatisches Potential überhaupt giebt, dass den Körpern eine physikalische Grösse zukommt von der grösstenallgemeinen Bedeutung, wovon man nicht die geringste Ahnung hatte und deren Existenz man nach den älteren physikalischen Anschauungen für unmöglich halten musste, habe ich kaum viel mehr gethan als jemand, der uns gezeigt hätte, dass die Körper warm sind, falls wir keinen Sinn für Wärme hätten, dass den Körpern eine Grösse zukommt, von uns nun die Temperatur genannt. Das eingeprägte Potential ist noch wichtiger, weil allgemeiner, als der Begriff der Temperatur. Er dominiert sowohl in dem Gebiet der Wärme als in dem der Elektrizität und deckt uns die allgemeinste Beziehung zwischen diesen Agentien auf.

Nichts hindert uns nun, auch dieselben gedanklichen Operationen mit einem Körper vorzunehmen, die zuerst Carnot vornahm, mit dem Unterschied, an Stelle der Temperatur das eingeprägte Potential zu setzen, nur muss immer berücksichtigt werden, dass der Aether inkompressibel. Auch für einen diesbezüglichen Kreisprozess ist der Nutzeffekt des arbeitenden Wärmequantums $\frac{p_1 - p_2}{p_1}$, wenn die p die eingeprägten Potentiale bedeuten. Wir können sagen, die zugeführte Wärme ändert bei konstant gehaltener Kapazität das eingeprägte Potential ebenso wie die absolute Temperatur.

Ich hege die Ueberzeugung, dass das Studium der vom thermoelektrostatischen Potential abhängigen Eigenschaften der Körper zu einer sehr umfangreichen Wissenschaft, die wir Thermoelektrostatik nennen können, von grosser allgemeiner Bedeutung für alle Zweige der exakten Naturwissenschaft führen wird, denn sie lehrt die Beziehungen zwischen den beiden mächtigsten Agentien der Natur. Da die hier erlangten Kenntnisse der thermoelektrischen Eigenschaften der Körper sich vorzüglich auf den festen Aggregatzustand beziehen, so werden die Ergebnisse, die hier zu erlangen sind, von vornherein sehr allgemeine Bedeutung besitzen, die thermodynamischen Eigenschaften werden dann nur spezielle Fälle jener Beziehungen darstellen und die Eigenschaften der übrigen Aggregatzustände sich durch weitere Spezialisierungen ergeben. Nicht messbare Grössen, die z. B. in der van der Waals'schen Formel eine Rolle spielen, wie Molekulardurchmesser, molekulare Wirkungssphäre, werden sich durch Einführung des eingeprägten Potentials und der inneren Spannung umgehen lassen, denn auch auf letztere haben jene Grössen Einfluss. Es gilt namentlich, die Abhängigkeit jener Grössen von der Temperatur und ihre Beziehung zur Wärmekapazität zu studieren, zu erforschen, ob und welche allgemeinen Gesetzmässigkeiten zwischen diesen Grössen bestehen etc.

Wie man sieht, widerspricht der Satz von der eingeprägten negativen Ladung, die von der Temperatur etc abhängt, dem allmählich zum Dogma gewordenen Franklin'schen Satz[1]) von der Entstehung der Elektrizität, demzufolge eine Elektrizitätsart immer nur gleichzeitig mit der andern »entstehen« kann und beide die gleiche Menge haben müssen. Man findet diesen Satz auch als den Satz von der Erhaltung der Elektrizität in manchen Lehrbüchern verzeichnet. Wir müssen denselben fallen lassen. Lord Kelvin bezeichnet treffend die Sachlage, wenn er sagt: Die negative Elektrizität ist eigentlich »die« Elektrizität. In der That verhalten sich positive und negative Elektrizität zu einander wie Kälte und Wärme, und wenn man sagt: die Lehre von der Wärme, müsste man auch sagen: die Lehre von der

[1]) Siehe darüber Doubrava's Buch: »Ueber Elektrizität«, S. 9—10.

negativen Elektrizität. Positive Elektrisierung ist weiter nichts als ein geringerer Grad negativer Elektrisierung inbezug auf eine bestimmte Umgebung und wie man Wärme erzeugen kann, ohne dass an anderen Stellen Kälte entsteht, so hier negative Elektrisierung ohne + Elektrisierung eines Körpers. Durch Wärmezufuhr kann man das eingeprägte Potential ebenso verändern wie die Temperatur.

Zweitens nehmen wir (vorläufig) an, dass bei der Verbindung zweier Leiter erster Klasse an der reinen Kontaktstelle gar keine Potentialdifferenz besteht, wenn keine elektrische Bewegung durch die Kontaktstelle stattfindet. Dieser Satz ist analog dem, dass zwischen zwei in Berührung stehenden warmen Körpern ohne Wärmeströmung durch die Kontaktstelle keine Temperaturdifferenz, zwischen zwei sich berührenden (vollkommenen) Flüssigkeiten ohne Strömung durch die Kontaktfläche keine zu Arbeitsleistung befähigte Druckdifferenz besteht. Dadurch widersetzen wir uns also der Annahme auch des Glaubens, der sich ausspricht in den Worten: »Viele Erfahrungen weisen darauf hin, dass sich im allgemeinen beim Kontakt zweier homogener Substanzen, die irgend eine Verschiedenheit aufweisen, eine Potentialdifferenz ausbildet und erhält.« [Nernst, Referat über Berührungselektrizität[1]), erster Satz.] Für falsch erklären wir daher auch den Satz: »Aus der Potentialtheorie folgt, dass mit dem Phänomen der Berührungselektrizität das Auftreten einer elektrostatischen Doppelschicht notwendig verbunden ist. (Nernst, Referat S. II.) Nur wenn man über das Phänomen von vornherein eine Hypothese macht, nämlich die von der Existenz separierter Quantis von elektrischem Fluidum, mittels welcher die Potentialtheorie, als eine rein mathematische Lehre, überhaupt erst auf physikalische Probleme anwendbar wird, folgt etwas über dasselbe.« (Siehe auch Potential, mathematisch und physisch.) Es ist überhaupt höchste Reserve geboten, die mit Hilfe des elektrischen Fluidums aus der Potentialtheorie gezogenen Schlüsse auf die wirkliche Welt anzuwenden. Helmholtz' Theorie der Elektrokapillarität z. B. beruht ganz auf solchen Schlüssen. Die soeben gemachte Annahme, dass zwei in Kontakt befindliche Leiter erster Klasse gleiches Potential haben, ist eine fundamentale Annahme von der grössten theoretischen Bedeutung und Tragweite. In der That kann man alle bis jetzt aufgestellten Anschauungen über Kontaktelektrizität in zwei grosse Kategorien teilen, in eine, wozu die zu zählen sind, welche einen wenn auch noch so kleinen Potentialsprung an der Kontaktstelle in der Ruhe annehmen. Dazu gehören alle diejenigen der älteren Physiker und diejenigen der neueren, welche die Maxwell'sche Idee, dass sich der Aether in einem Leiter wie eine Flüssigkeit verhält, nicht konsequent durchführen, also die Anschauungen von Volta bis Helmholtz und Nernst und die Anschauung Maxwells selbst über das Problem. Die andere Kategorie enthält die Anschauung, der zufolge in der Ruhe gar keine Potentialdifferenz an der Kontaktstelle vorhanden ist. Aus dieser Annahme folgt dann sofort jene Thatsache, die man das Volta'sche Spannungsgesetz nennt. Und umgekehrt kann man aus dem Spannungsgesetz folgern, dass die einzelnen Potentialsprünge = 0 sind. Denn macht man die Annahme, dass die elektrischen Kräfte lokalisiert sind und jedem Metallpaare eine bestimmte E. M. K. entspräche und dass die resultierende E. M. K. die Summe jener postulierten präexistierenden elektromotorischen Kräfte sei, so ist die resultierende E. M. K. dreier Metalle A, B, C, auszudrücken durch einen Ausdruck $(A, B) + (B, C) + (C, A) = x$. Die Beobachtung lehrt nun $x = 0$. Daraus folgt dann rein mathematisch das Spannungsgesetz: $(A, B) + (B, C) = -(C, A) = (A, C)$. Vorausgesetzt ist, dass die E. M. K. x durch obige Form darstellbar sei. Dieser Gleichung entspricht aber in ihren einzelnen Teilen in der Natur nichts. Für die Anhänger der Präexistenz von elektrischen Kräften an der Kontaktstelle hat sie jedoch hohe Bedeutung. Ich habe es versäumt, in meiner Abhandlung »Das thermoelektrische Potential« diese wichtige Annahme vom Potentialsprung = 0 an der Kontaktstelle besonders nachdrücklich hervorzuheben. Ich hielt es nicht für nötig, weil ich gleich von vornherein auf die Kontakttheorie von Heaviside verwiesen hatte, und zu jener Zeit glaubte ich, die Ansichten von Heaviside und Lodge seien zu der letzteren Kategorie zu rechnen. Jedoch habe ich später bemerkt, dass die beiden letzten Autoren, trotzdem sie die Bemerkung machen, die Elektrizität verhalte sich wie eine inkompressible Flüssigkeit, doch annehmen, dass zufolge den thermoelektrischen Erscheinungen ein kleiner Potentialsprung zwischen zwei in Berührung stehenden Metallen vorhanden sein müsse, selbst wenn keine elektrische Bewegung durch die Kontaktstelle stattfindet. Heaviside und Lodge

[1]) Beilage zu Wiedemann, Annalen der Physik u. Chemie 1896, Nr. 8.

nehmen weiter einen Potententialsprung zwischen Zink und Luft an, genau so wie Nernst. Hier liegt nun die Schwierigkeit des ganzen Problems, indem die Begriffe der alten Elektrizitätslehre nicht nur versagen, sondern auf Irrwege führen. Man muss sich mit dem Begriff der variablen Ladung eines Metallstückes bei konstantem Potential vertraut machen, wobei die Variation des letzteren vom Innern gegen die Umgebung, wie bei der gewöhnlichen Ladung auch, trotzdem keinen Diskontinuitäten unterliegt. Die elektrische Kapazität eines gegebenen Metallstückes innerhalb einer bestimmten Umgebung ist sonach keine Konstante. Man kann jenem Metallstück vielmehr bei konstantem Potential (z. B. dem der Erde) jede beliebige Ladung erteilen.

Heaviside nimmt an, dass, wenn das Potential im Innern der Kombination Cu, Zn y ist und ein Potentialsprung y + x zwischen Cu und Luft besteht, ein solcher von y + x + 0,75 Volt von der Grenze Zink, Luft besteht. Die Sache liegt aber nicht so, sondern wie bei einem der statischen Induktion unterworfenen Körper. Der dem induzierenden Körper zugewandte Teil ist entgegengesetzt, der abgewandte gleichnamig elektrisiert. Potentialsprünge finden nicht statt, nur Ladungsverschiedenheiten. Im Fall der Kontaktelektrizität liegt die induzierende Kraft im Innern des Metallpaares.

Jene Annahme des Potentialsprungs = o ist hier (vorläufig) nur eine zweckmässige, die sich nur damit begründen lässt, dass mit ihr sich alles besser darstellen lässt, jedoch der Weg, auf dem man zu dieser Annahme gedrängt wurde, ist umgekehrt begangen worden. Es zeigt sich, dass man nun nicht nur mit Thatsachen nicht in Widerspruch gerät bei Durchführung dieses Gedankens, sondern gerade er ist neben dem Begriff des eingeprägten Potentials, wie erwähnt, einer der eigentlichen Leitsterne.

Eine weitere fundamentale Idee ist die, den Leitern auch dielektrische Eigenschaften zuzuschreiben, und wir können die kontaktelektrischen Erscheinungen geradezu als diejenigen bezeichnen, welche durch die dielektrischen Eigenschaften der Leiter erzeugt werden oder bei denen die dielektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden müssen und fernerhin in den Vordergrund der Betrachtung rücken. Damit soll gesagt sein, dass in Leitern die elektrische Intensität 𝔈 nicht gleich Null, sondern zu variieren vermag, aber nicht örtlich, sondern zeitlich, also zwar im Innern des Leiters überall denselben Wert hat, aber dieser Wert kann Veränderungen unterliegen. Da 𝔈 nicht örtlich variiert, so können durch jenes 𝔈 auch im Innern der Leiter keine ponderemotorischen Wirkungen erzeugt werden. Diese Idee führt dann darauf, dass die kontaktelektrischen Erscheinungen als Veränderungen der elektrischen Ladungen bei konstantem Potential aufzufassen sind, und damit wird erst ermöglicht, in das eigentliche Wesen der Erscheinungen einzudringen und das vorliegende Problem richtig zu erfassen.

Es muss also auch die Lehrmeinung aufgegeben werden, dass zwischen Potential und Elektrizitätsmenge oder besser zwischen Potential und elektrischen Intensität eines Körpers an einem bestimmten Punkte innerhalb eines bestimmten Mediums ein bestimmter eindeutiger Zusammenhang bestehen muss (wie gleich von vornherein angedeutet wurde). Damit werden wohl weiterhin die wichtigsten Veränderungen im Denken uber die elektrischen Erscheinungen herbeigeführt werden und man zur Schaffung neuer grundlegender Begriffe gedrängt werden. Eine Beziehung zwischen der elektrischen Intensität 𝔈 und dem physischen Potential besteht also im allgemeinen nicht; z. B. ist bei einer Kugel $\frac{e}{r^2} = \mathfrak{E}$, aber das physische Potential im selben Punkte durchaus nicht $r \cdot \mathfrak{E}$, vielmehr kann es jeden beliebigen Wert haben und in ganz anderer Weise und unabhängig von 𝔈 variieren: Man kann derselben Kugel Zn verschiedene 𝔈 erteilen, bei demselben Potential = o (der Erde), indem man sie mit verschiedenen anderen Körpern in leitende Verbindung setzt und letztere ableitend berührt. 𝔈 ist das Reale, nicht die Elektrizitätsmenge. Diese ward erfunden, und mit ihr erst waren weitere Schlüsse ermöglicht. Schliessen wir auf keine Elektrizitätsmenge, so sind Potential und Intensität zwei unabhängige Thatsachen.

Eine weitere in der Folge in Betracht kommende Lehrmeinung, namlich die von der Allgemeingiltigkeit des sogenannten zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik oder die von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art, wird gerade durch das Phänomen der immerwährenden Wiederholung des Volta'schen Fundamentalversuches widerlegt.

Auch bedurfen wir nicht der Hypothese der zwei Sorten Elektrizität, die in jedem Körper in gleicher und unendlicher Menge enthalten sein solllten und von denen jede aus separierten »elektrischen Teilchen« bestehen sollte. Diese elektrischen Teilchen

sollten dann, wenigstens in Isolatoren, nach dem Coulomb'schen Gesetz aufeinanderwirken. Ausserdem halten wir fest an der Hypothese der Wirbelatome, die sich bewährt hat in einem sehr weiten Erscheinungskreis (der sich über Physik, Chemie und Physiologie erstreckt). Aus derselben folgt (siehe thermoelektrisches Potential und Beschreibung eines p. m. 2 A.), dass die Atome in jedem Zustande elektrische Bipolarität besitzen, ob Ion, ob nicht. Giebt man diese Bipolarität zu, so widerlegt sich durch dieselbe in der ruhigsten Weise auch die in allen Lehrbüchern der Elektrochemie vertretene Theorie einer elektrolytischen Lösungstension, denn wieviel Atome auch das Metall verlassen, es bleibt unelektrisch. Thatsächlich hätte Nernst seinen Fundamentalhypothesen in der Einleitung seiner Abhandlung »Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen« als alle anderen an Gewichtigkeit überragende Hypothese als erste die von der Monopolarität der Ionen hinzufügen müssen, ganz abgesehen von der Hypothese der zwei Sorten Elektrizität mit den ihnen zugeschriebenen spezifischen Eigenschaften (siehe oben). Indem diese Hypothese versteckt blieb, wurde sie die Veranlassung zu dem nicht ohne Bitterkeit geführten Streit über die Clausius-Arrhenius'sche elektrolytische Dissociationstheorie. Giebt man die Bipolarität vorläufig noch nicht uneingeschränkt zu, so ist zu erwähnen, dass rätselhaft blieb und ist der sich wohl aus der Individualität des Ions herleitende mystische Appetit der das Metall verlassenden Atome für eine der beiden Elektrizitätssorten, die in dem Metall stecken sollten, sowie die Abhängigkeit der Grösse jener Tension von der Umgebung, indem sie besonders auffällig gross wird, wenn die Umgebung eine starke Säure ist; woher weiss denn das Atom, welches im Begriff steht, das Metall zu verlassen, ob das Metall in einem Falle von einem Elektrolyt bespült wird oder nicht, ob es sich daher mit einem Elementarquantum sättigen soll oder nicht? Die gewöhnliche elektrische Entladung beweist doch, dass die Elektrizität ein Metall verlassen kann, ohne dass eine äquivalente Lösung stattfindet, woraus doch hervorgeht, dass nicht der Uebergang der Elektrizität, sondern das Vorhandensein der Säure die elektrolytische Lösung bedingt. Wohl können die austretenden (verdampfenden oder in Lösung übergehenden) Moleküle zur Polarisation beitragen, indem sie sich mit ihren + Seiten an das negative Metall anlegen. Das Primäre ist aber die durch die Wärmebewegung bewirkte Ladung des Metalls und das Sekundäre die sich bildende polarisierende Schicht. Bei der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ist es gerade umgekehrt. Die Lösung vermag also zur Polarisation beizutragen, das gelöste Metall einen Teil, aber auch nur einen Teil der polarisierenden Schicht auszumachen; aber die Lösung wirkt nicht elektrizitätserregend. Elektrizitätserregung und Herstellung der polarisierenden Schicht stehen überhaupt in keinem Zusammenhang, nur nach den Anschauungen der osmotischen Theorie musste ein solcher bestehen. Zur Polarisation können die bipolaren Moleküle aller Stoffe beitragen, die in der Nähe der polarisierten Elektrode liegen. Ich sehe daher nicht ein, warum man sich veranlasst fühlt, mit so ganz besonderem Nachdruck auf den speziellen Fall hinzuweisen, wo die Molekülart der Elektrode den grössten Teil der polarisierenden Schicht ausmacht, umsoweniger als gerade die »edlen« Metalle fast gar nichts zur Polarisation beitragen, indem sie in den meisten Elektrolyten, wenn überhaupt, so nur in so ungemein winzigen Mengen in Lösung gehen, dass ihr Beitrag zur Polarisation zu vernachlässigen ist.

Wie erwähnt, besteht die polarisierende Schicht aus bipolar-elektrischen Teilchen, und die Lösung ist sonach ein sekundärer Vorgang. Einen besonderen qualitativen Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Elektroden bei der Entstehung einer Potentialdifferenz giebt es nicht. Aus all den obigen Gründen würde für mich durch die elektrolytische Lösungstension nur ein Wunder durch ein anderes erklärt und mit der Annahme einer solchen Lösung des Problems »die Vernunft nur auf dem Kissen dunkler Qualitäten zur Ruhe gebracht«. (Kant) Das Missbehagen wenigstens meines Verstandes, und ich glaube auch allgemein sagen zu dürfen des gesunden, unbefangenen, forschenden Menschenverstandes, dem Rätsel des hier vorliegenden Problems gegenüber aber wird dadurch nicht aufgehoben.

An die Stelle eines mystischen Vorgangs habe ich nun einen klar durchschaubaren gesetzt, indem bei mir das Ion ein Wirbelring im Aether ist, welcher Wirbelring bipolar elektrisch ist, weil eine Strömung, die als elektrische Strömung oben zu interpretieren ist, durch seine Achse geht. Dieser Aether ist aber nichts Geheimnisvolles und nichts Unbegreifbares, wie die Elektrizität, mit ihren anziehenden und abstossenden Kräften, sondern er besitzt nur die für uns begreifbare Eigenschaft des Stoffes, nämlich den Raum zu erfüllen und

der Bewegung fähig zu sein. Besitzt er noch spezielle Eigenschaften, so müssen spezielle in ihm vorgehende Bewegungen zur Erklärung angenommen werden und die Folgerungen aus diesen Annahmen mit der Erfahrung verglichen werden. Ergiebt sich eine Abweichung, so müssen die fundamentalen Annahmen über jene speziellen Bewegungen solange abgeändert werden, bis Uebereinstimmung erreicht ist, und dies herbeizuführen ist möglich, denn die Bewegungsformen, welche ein Raumelement eines Stoffes auszuführen vermag, sind unendlich.

Die Annahme der älteren Elektrizitätslehre, dass in jedem Körper beide Elektrizitäten in gleicher und unendlicher Menge vorhanden sein sollten, hat nichts mit der Bipolarität der Atome zu thun, denn die Polaritäten der Atome sind unzertrennbar. Damit wird den auf die angenommene Unipolarität gegründeten Schlüssen ihr Fundament entzogen. Es wird sonach die Methode, womit man die früher schon von Helmholtz hergeleiteten Resultate mit Hülfe unipolarer Ionen für verdünnte Lösungen noch einmal giebt, unbrauchbar. Die osmotische Theorie nimmt auch konstante, nicht variable Ionenkapazitäten an; auch dies ist Hypothese, die ausdrücklich als solche zu bezeichnen ist. Bei der Elektrolyse wird einem Ion eine bestimmte Elektrizitätsmenge entzogen. Damit ist durchaus nicht gleichbedeutend, das Ion besitzt eine bestimmte Ladung jener Elektrizitätssorte.

Das Rätsel, wie eine Elektrizitätsmenge ins Dasein tritt, ist in der Abhandlung »Das thermoelektrostatische Potential« zum ersten Mal gelöst, denn die Berechnung der Potentialdifferenz, welche bei Diffusion zweier Elektrolyte auftritt, setzt ja das Vorhandensein elektrischer Ladungen voraus. Bei der osmotischen Theorie der Erzeugung von Potentialdifferenzen hat man es sonach nicht eigentlich mit Erregung, als vielmehr mit einem Transport von Elektrizität zu thun. Die osmotische Theorie vermag aber nur das den Diffusionsverlauf regulierende Potential zu berechnen, aber sie vermag nicht anzugeben, warum es entsteht. Sie muss von der Thatsache der Diffusion Gebrauch machen, kann aber nicht einwandsfrei angeben, warum die Diffusion stattfindet und warum die Ionen gleich schnell wandern müssen. Selbst könnte sie dies alles, so bliebe das Rätsel eines geladenen Ions zurück.

Bevor so etwas geschehen konnte, musste überhaupt erst definiert und begründet sein, was Elektrizität ist. Es ist ebenso, wie bei der Enträtselung des Wesens vom Schall, Licht (Huyghens), Wärme (Rumford, Davy). Dass nur die genaue Betrachtung der Entstehungsweise bei allen diesen gerade zur Erkenntnis ihres Wesens geführt hat, hätte ein Fingerzeig sein können. Für mich war sie es. Merkwürdigerweise glaubte Maxwell, der doch gleich am Beginn seiner elektrischen Untersuchungen die richtige Hypothese über das Wesen des elektrisierten Körpers gefunden hatte, die diesbezügliche Aufklärung käme durch das Studium der Elektrolyse, weil bei ihr Materie und Elektrizität am innigsten in Wechselwirkung treten, »darum dürfte die Elektrolyse von allen elektrischen Phänomenen am meisten geeignet sein, uns einen Einblick in die Natur der Elektrizität zu verschaffen«[1]). Es hat sich nun zwar gezeigt, dass Klarheit in die Elektrizitätstheorie kam, als man die gegenseitige Einwirkung von Molekül und Aether untersuchte, aber es zeigt sich auch, dass die elektrochemischen Erscheinungen diese Aufklärung nicht hatten bringen können, vielmehr sind sie erst durch die neuen Einsichten wieder etwas weiter aufgeklärt worden. »Man muss es eben lernen und sich daran gewöhnen, das Unbekannte (Entstehung einer Elektrizitätsmenge) von dem Bekannten (Wärme) aus zu erklären, aber nicht umgekehrt das Dunkle und Unbekannte (Ion), gleichsam als wäre es eine neue Wahrheit, zum Ausgangspunkt phantastischer Schlussfolgerungen (elektrolytische Lösungstension, Energieknoten) zu wählen«[2]).

Für unsere Zwecke genügte es, zu wissen, in welcher Weise Potential mechanisch zu deuten ist, ob die Deutung eine unabänderliche logische Notwendigkeit und ob sie die einzige ist, also ob es nur eine eindeutige Lösung giebt. Dies alles ist der Fall. Das Ergebnis der Untersuchung ist: Das elektrische Potential ist identisch mit Druck im Aether der Optiker. Elektrizitätsmenge ist dann Volumverschiebung im Aether; positive und negative Elektrisierung einer Fläche sind weiter nichts als Angaben des Sinnes der stattgehabten Verschiebung.

Mir scheint, dass die Quelle des Misserfolges aller Versuche, diese Erscheinungen richtig zu deuten, wesentlich auch darin lag, dass man Glas- und Harzelektrizität als qualitativ verschieden ansah und sich so von

[1]) Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, I. deutsche Ausgabe S. 392.

[2]) R. Virchow, Die Gründung der Berliner Universität und der Uebergang aus dem philosophischen Zeitalter ins naturwissenschaftliche. S. 30, 1893.

selbst eine unüberwindbare Schwierigkeit im Fortschreiten schuf. Wir sollten nicht von den Elektrizitäten sprechen, sondern immer von den Elektrisierungen. Wird das Wort Elektrizität gebraucht, so muss man sich immer Elektrisierung vorstellen. Positive und negative Elektrisierung einer Fläche bezw. (bei der sog. körperlichen Ladung) Oberfläche vieler kleiner Teilchen innerhalb eines Isolators sind die richtigen Ausdrücke. Es ist unmöglich, von einem + oder — elektrisierten Zustand in einem Punkte des Raumes zu sprechen, denn die Bewegung eines kleinen positiven elektrisierten Körpers kann ebensowohl z. B. durch eine negativ-elektrierte Fläche, gelegen irgendwo in der Bewegungsrichtung des Körpers, als von einer + elektrisierten, in der entgegengesetzten gelegen, herkommen.

In der Folge betrachten wir nun zwei verschiedene Leiter erster Klasse in einem isolierenden Dielektrikum mit der Eigenschaft, die Wirkung der Ladung in ihm befindlicher Körper nach aussen paralysieren zu können. Dies ist der allgemeinste Fall. Seine Behandlung bietet auch keine wesentlich grössere Schwierigkeit als der, bei dem man von der paralysierenden Schicht abstrahiert. Da aber alle anderen Falle nur spezielle Falle dieses sind, so empfiehlt es sich, mit ihm anzufangen. Die Eigenschaft des Dielektrikums, die Ladung paralysieren zu können, ist jedoch, wie ausdrucklich hervorgehoben sei, für den Voltaschen Fundamentalversuch unwesentlich. Im Gegenteil, die Existenz einer paralysierenden Schicht stört die Reinheit des Phänomens geradeso, wie der Luftwiderstand den freien Fall der Körper.

2. Ueber das kontaktelektrische Verhalten zweier Metalle in einem isolierenden Dielektrikum mit paralysierenden Eigenschaften.

Um die Vorstellung zu fixieren, nehmen wir an die beiden Leiter erster Klasse, die der Kontaktwirkung unterliegen sollen, wären Cu und Zn. Diese beiden seien vorher ableitend mit der Erde in Verbindung gewesen, dann erst in Kontakt gebracht worden. Dadurch wird das Zn positiv-, das Cu negativelektrisch. Diesen Zustand behalten sie auch, wenn man sie trennt. Durch Verbindung mit der Erde, deren Potential wir gleich Null setzen (d. h. ihr Potential bilde den Nullpunktswert unserer Messungen), ist in jedem der beiden Körper auch das Potential Null geworden. Jedoch ist das Bestreben vorhanden, ein anderes anzunehmen (aber es lässt sich durch die vorliegenden Erfahrungen nicht entscheiden, ob es wirklich angenommen wird, nach Aufhebung der ableitenden Verbindung). Gleichzeitig mit der Annahme des Potentials = o müssen im Innern und an der Oberfläche des Körpers Veränderungen vorgegangen sein, durch welche eben er disponiert ist, in seinen früheren Zustand (den er angenommen, nachdem er lange Zeit sich selbst überlassen war; siehe einleitende Worte) zurückzukehren. Er befindet sich in einem Spannungszustand und sucht seinen den gegebenen Umständen entsprechenderen »natürlichen« Zustand zu erreichen, was man sich etwa so zu denken hat, wie das Verhalten eines Körpers im unterkühlten oder überhitzten Zustand. Dadurch kann nach Aufhebung der leitenden Erdverbindung eine kleine Potentialveränderung stattfinden und die einzelnen Körper unter sich verschiedene Potentiale annehmen, und diese Verschiedenheit der Potentiale kann hinreichen, bei Berührung den Anstoss zu weiterem Elektrizitatsaustausch zu geben.

Bei Berührung zweier verschiedener unterkühlter Flüssigkeiten von gleicher Temperatur könnte man also von einer Kontaktwärme sprechen, ebenso wie hier von Kontaktelektrizität, und man könnte also auch den Körpern die Fähigkeit zuschreiben, die Wärme verschieden stark anzuziehen. Man nimmt jedoch an, dass der Ausgleich durch Leitung bedingt sei und der Kontakt nur den Anstoss gebe zur Auslösung potentiell vorhandener Spannung. Es giebt hiernach ein »Problem der Berührungselektrizität« ebensowenig, als ein in diesem Sinne formuliertes »Problem der Berührungswärme«. Eine solche Formulierung wurde zu einer falschen wissenschaftlichen Fragestellung hinleiten. Bei der Lösung von »Problemen« kommt es aber gerade bekanntlich immer darauf an. Da nun bis jetzt die richtige Fragestellung nicht vorlag, so konnte es auch nicht gelöst werden. Dem Satze von Herrn Coehn[1]): »In einer Anzahl von Fällen ist es durch die Arbeiten von Nernst als gelöst zu betrachten«, kann ich daher für keinen einzigen Fall beistimmen. So wenig wie das »Problem der Gravitation« gelöst ist mit der Berechnung der Grösse der Kraft, welche zwei gravitierende Körper aufeinander ausüben, so wenig das Problem der Entstehung der Elektrizität, die letzte Ursache des Auftretens elektrischer Ladungen bei der Diffusion, solange nicht die Frage nach der Herkunft der Ionenladungen beantwortet ist.

[1]) Wiedemann, Annalen, Bd. 64, S. 217.

Es giebt nur eine Lehre von den thermoelektrischen, speziell thermoelektrostatischen Eigenschaften der Körper, wie es eine Lehre von den thermodynamischen derselben giebt, und wie hier der Begriff der Temperatur dominiert, so dort der des thermoelektrostatischen Potentials. Wie man weiterhin zur Beherrschung der thermodynamischen Eigenschaften die Begriffe Normalzustand, Kapazität bei konstantem Druck, Kapazität bei konstantem Volum, Druck, Volum gebraucht, so hier normalelektrischer Zustand, Oberflächenkapazität (so nenne ich die Grösse, welche man bis jetzt schlechthin die elektrische Kapazität« eines Körpers genannt hat, weil diese Grösse aus der Vorstellung heraus sich entwickelt hat, »die Elektrizität« sitze auf der Oberfläche der Leiter. Man könnte sie auch geometrische elektrische Kapazität des Körpers nennen, da sie nur den geometrischen, nicht physischen Eigenschaften, wie chemische Beschaffenheit, Dielektrizitätskonstante des geladenen Körpers etc., abhängt, selbstverständlich stets Leiter der Elektrizität gemeint), verborgene Kapazität, Potential, elektrische Intensität.

Was der Körper zu erreichen sucht, ist ein bestimmtes Potential, nicht eine bestimmte Ladung oder eine bestimmte Kapazität (verborgene Kapazität). Die beiden Körper haben gleiches Potential, aber gleichzeitig verschiedene Spannungszustände im Innern und an der Oberfläche durch Verbindung mit der Erde erhalten, und indem sich diese auszugleichen suchen, bildet sich ein neues mittleres Potential heraus, sobald man beide Körper leitend verbindet. Durch Angabe des Potentiales ist also der elektrische Zustand noch nicht ganz bestimmt gekennzeichnet. Es gehören eben zur Bestimmung eines räumlichen elektrischen Zustandes Potential und Intensität. So kann es kommen, dass thatsächlich eine Strömung von Zn zum Cu eintritt, ja beider Potentiale eventuell noch mit der Zeit steigen, so dass man sich die Sache ungefähr vorstellen kann, wie den Vorgang beim Zusammendrücken oder Auseinanderziehen der Hälfte eines mit Wasser gefüllten Gummiballes, wodurch das Volumen dieser Hälfte verkleinert bezw. vergrössert, das der andern Hälfte vergrössert bezw. verkleinert wird, der Druck im ganzen Innern noch etwas ansteigt bezw. fällt. Die kleiner gewordene Hälfte entspräche dann dem + geladenen Zink, die vergrösserte andere Hälfte dem negativen Kupfer.

Aehnlich wie ein bestimmtes Gasquantum, in einer elastischen Hülle eingeschlossen, in eine bestimmte Umgebung gebracht, die Tendenz hat, einen bestimmten Druck anzunehmen und ihn auch, sich selbst überlassen, wirklich annimmt, so verhält sich auch ein Leiter, der vorher mit der Erde in Berührung war, indem er innerhalb eines Mediums mit bestimmtem Potential und gegebenen paralysierenden Eigenschaften ein bestimmtes Potential annimmt. Durch die Ableitung hat der Körper eine bestimmte Ladung angenommen, und dieser entspricht das Gasquantum; das Potential der Umgebung entspricht dem Druck der Umgebung, der paralysierenden Schicht und inneren dielektrischen Eigenschaften der elastischen Hülle. Ein charakteristischer Unterschied besteht jedoch insofern, als das Gas seine Dichte ändern kann, unseren bisherigen Erfahrungen zufolge der Aether sich jedoch wie eine inkompressible Flüssigkeit verhält, so dass Volumveränderungen in demselben nur unter Zu- oder Abfluss von Aether aus der Umgebung stattfinden können.

(Fortsetzung folgt.)

VERFAHREN ZUR OXYDATION ORGANISCHER SUBSTANZEN MIT CHROMSÄURE IM ELEKTROLYTISCHEN BAD.

Von *Friedrich Darmstädter.*

Die in der organischen Chemie vielfach zu Oxydationszwecken verwendete Chromsäure bezw. ihre Alkalisalze wurden bisher allgemein in der Weise regeneriert, dass man die sauren, chromsulfathaltigen Laugen mittelst Kalk in Chromoxyd überführte und dieses durch Glühen mit weiterem Kalk wieder in Chromsäure verwandelte. Man kann dieses Verfahren mit grossem Vorteil durch ein solches ersetzen, das sich der Elektrolyse

als Hilfsmittel bedient. Auf dem letzteren Wege ist es möglich, nicht nur das im Chromsulfat vorhandene Chrom direkt wieder in Chromsäure überzuführen, sondern dabei auch sämtliche Schwefelsäure wieder nutzbar zu machen. Dabei ist dieses elektrolytische Verfahren vollkommen gefahrlos und viel billiger auszuführen, als das frühere rein chemische.

Die Möglichkeit einer Regenerierung der Chromsäure auf dem angegebenen Wege ist bekannt. Daher ist diese Regenerierung als solche nicht Gegenstand des vorliegenden Patentes, wohl aber in ihrer Anwendung auf die Oxydation organischer Körper.

Als besonders vortheilhaft erweist sich bei der Oxydation organischer Körper in Verbindung mit diesem Regenerationsverfahren die Vornahme der Oxydation direkt in dem elektrolytischen Bade, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel für organische Körper erfordert sehr grosse Sorgfalt, da bei ihren sehr stark oxydierenden Wirkungen leicht ein vollständiges Verbrennen der betreffenden Körper stattfindet, falls man nicht mit der grössten Vorsicht zu Werke geht. Ein solches Verbrennen findet namentlich dann leicht statt, wenn grössere Mengen von Chromsäure gleichzeitig zur Wirkung kommen können. Man verfährt deshalb in solchen Fällen zumeist so, dass man die zu oxydierende Substanz in verdünnter Schwefelsäure löst bezw. mit derselben vermischt und in diese Mischung unter fortwahrendem Umruhren eine Lösung von Chromsäure oder Chromat tropfenweise oder in dünnem Strahle einfliessen lasst.

Die Gefahr des Verbrennens ist vollständig ausgeschlossen, und alle weiteren Vorsichtsmassregeln werden überflüssig, wenn man die Oxydation der betreffenden Körper in dem elektrolytischen Bade selbst vornimmt. Falls genügende Bewegung der Flüssigkeit vorhanden ist, muss jede Spur von Chromsäure, die sich bildet, sofort zur Oxydationswirkung kommen. Eine Anreicherung derselben ist nicht möglich und damit jede zu starke Wirkung ausgeschlossen.

So kann man z. B. in der angegebenen Weise leicht Chinon aus Anilin herstellen. Man löst zu diesem Zwecke das letztere direkt in dem aus Chromsulfat und Schwefelsäure bestehenden, gekühlten Bad auf und elektrolysiert unter steter Bewegung der Flüssigkeit. Dabei findet eine vollständige Ueberführung in Chinon ohne bemerkenswerte Verluste statt.

In analoger Weise lässt sich Acetaldehyd aus Aethylalkohol darstellen, indem man den letzteren in einem Lösungsgemisch von Chromsulfat und Schwefelsäure auflöst und das letztere der Elektrolyse unterwirft.

In beiden Fällen sind kaum Spuren von saurer Chromsäure wahrzunehmen, da dieselbe in demselben Masse, wie sie entsteht, zur Oxydationswirkung kommt.

Als besonders zweckmässig erweist sich die Anwendung dieses Oxydations- und Regenerationsverfahrens auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Anthracen und Naphthalin. Die Ueberführung derselben in Anthrachinon bezw. Phtalsäure erfordert ganz besondere Sorgfalt in der Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel, da dieselben besonders leicht vollständig verbrannt werden. Sowie die Chromsäurelösung zu den in verdünnter Schwefelsäure suspendierten Ausgangsmaterialien etwas zu rasch zufliesst und dadurcb in konzentrierter Form zur Einwirkung kommt, ist die Folge eine viel schlechtere Ausbeute an fertigem Produkt infolge Verbrennens eines mehr oder weniger grossen Teils des Ausgangsmaterials.

Dieser Fehler wird bei dem oben beschriebenen Verfahren zur Regeneration der Chromsaure vermieden, und es sind weitere Vorsichtsmassregeln dabei nicht nötig. Man trägt das zu oxydierende Naphthalin oder Anthracen in die schwefelsaurehaltige Chromsulfatlauge ein und elektrolysiert unter guter Bewegung derselben. Dabei erhält man eine vorzügliche Ausbeute an Phtalsäure bezw. Anthrachinon.

In gleicher Weise wie die genannten lassen sich auch die verschiedensten anderen löslichen und unlöslichen organischen Substanzen nach dem beschriebenen Verfahren mit grossem Vorteil und ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln oxydieren.

Ein weiterer grosser Vorzug dieses Verfahrens liegt darin, dass man bei der Regeneration der Chromsäure eine sehr hohe Stromausbeute erzielt. Wenn man Chromsulfat im elektolytischen Bad oxydiert, ohne gleichzeitig reduzierende organische Substanzen einzutragen, so verläuft der Prozess in der Weise, dass zu Anfang, so lange viel unoxydiertes Chromsulfat vorhanden ist, fast aller elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff zur Wirkung kommt, also die Stromausbeute eine sehr gute ist. Je weiter nun die Umwandlung des Chromsulfats fortschreitet, desto mehr Sauerstoff wird entweichen, ohne zur Oxydationswirkung zu kommen, desto schlechter wird also die Stromausbeute.

Dem gegenüber erzielt man, wenn man in dem elektrolytischen Bade gleichzeitig mit der Regeneration der Chromsäure die Oxydation der organischen Substanzen vornimmt, eine sehr hohe Stromausbeute, die fast der theoretischen gleichkommt. Denn da in diesem Falle jede Spur von Chromsäure momentan wieder in Chromsulfat übergeht, ist stets grosser Ueberschuss an dem letzteren vorhanden, wodurch der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff sehr vollständig ausgenutzt wird.

Zu den genannten Vorzügen kommt endlich noch ein weiterer von grosser Bedeutung hinzu: dass man nämlich in den meisten Fällen die Verwendung von Diaphragmen für den elektrolytischen Prozess entbehren kann.

Wenn man die Oxydation der organischen Körper in besonderen Apparaten vornimmt und hierfür eine nur einigermassen konzentrierte Chromsäurelösung herstellen will, so ist man genötigt, die elektrolytischen Bäder mit Diaphragmen zu versehen, durch welche die Anodenlauge von der Kathodenlauge getrennt wird. Denn der an den Kathoden abgeschiedene Wasserstoff würde andernfalls die an den Anoden entstandene Chromsäure wieder reduzieren, und zwar um so leichter, je konzentrierter dieselbe ist.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren ist eine solche Gefahr nicht vorhanden. Denn da die Chromsäure zumeist sofort nach ihrer Entstehung zur Oxydationswirkung kommt, werden kaum Spuren derselben bis zur Kathode hingelangen; in derartig verdünntem Zustande wird sie aber durch den Wasserstoff so gut wie gar nicht angegriffen. Man kann also in den meisten Fällen die Diaphragmen entbehren, wodurch nicht nur die Apparatur bedeutend einfacher und billiger wird, sondern auch der Verbrauch an elektrischer Energie wegen des geringeren Widerstandes der Elektrolyten erheblich verringert wird.

Nur in solchen Fällen ist die Verwendung von Diaphragmen nicht zu umgehen, wo das organische Oxydationsprodukt durch die Einwirkung des Wasserstoffes an der Kathode eine unerwünschte Veränderung erleiden könnte.

Die Apparate, welche zur Ausführung des beschriebenen Verfahrens dienen, können von sehr verschiedener Art sein. Sie können Diaphragmen enthalten oder nicht, die Elektroden können einpolig oder doppelpolig sein; kurz, es können alle die Apparatensysteme zur Verwendung kommen, wie sie für beliebige andere elektrolytische Zwecke dienen.

Ebenso verschieden können die Bewegungsvorrichtungen für die Lauge sein: man kann entweder besondere Bewegungsvorrichtungen anbringen oder die Elektroden irgend welche Bewegungen vollführen lassen oder Luft und andere Gase einblasen u. s. w.

Bei Substanzen, welche nicht löslich sind, ist es zuweilen angebracht, um ein Ansetzen derselben an den Elektroden zu verhüten, dass dieselben in einem besonderen Teil des elektrolytischen Bades untergebracht werden, der durch ein Filtertuch oder Sieb oder auf andere Weise von dem Elektrodenraum selbst getrennt ist. Durch geeignete Bewegung kann man dann für gute Kommunikation der innerhalb und ausserhalb dieses Raumes befindlichen Laugen sorgen.

Anstatt zu dem gedachten Zwecke einen besonderen Teil des elektrolytischen Bades abzutrennen, kann man auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefässe unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und steter Kommunikation steht, wobei zwischen beiden, wie oben, ein Filtertuch oder Sieb eingeschaltet sein kann.

Endlich sei noch erwähnt, dass dasselbe wie für Chromsulfat auch für andere Chromsalze gilt.

Was die näheren Bedingungen für die Ueberführung des Chromsulfats in Chromsäure bei dem beschriebenen Verfahren anlangt, so sei dazu das Folgende bemerkt:

Wenn die Oxydation der organischen Körper und die Regenerierung der Chromlauge in getrennten Apparaten stattfindet, wird man im allgemeinen mit Laugen arbeiten, die an Chromoxyd möglichst konzentriert sind, etwa 10 bis 12 pCt. und mehr davon enthalten, damit das lästige Ueberführen der Laugen vom elektrolytischen Bade nach dem Oxydationsgefäss und zurück, sowie andere lästige Operationen möglicht selten vorgenommen zu werden brauchen. Bei dem vorliegenden Verfahren ist das aus naheliegenden Gründen nicht nötig, und es reicht vollständig aus, wenn die Lauge etwa 4 bis 5 pCt Chromoxyd oder auch weniger enthält. Den Gehalt an Schwefelsäure wählt man zweckmässig ziemlich hoch — zu etwa 20 bis 25 pCt. —, um die Leitfähigkeit der Lauge möglichst zu erhöhen.

Die Stromstärke kann in weiten Grenzen variieren, und man erhält gleich gute Ausbeuten bei Stromstärken von 0,5 bis 5 Ampère pro Quadratdecimeter und mehr. Die benötigte Spannung schwankt, entsprechend der Stromstärke, ebenfalls in ziemlich weiten Grenzen. Sie betrug bei meinen Versuchen zwischen 2,5 und 4 Volt.

ÜBER DAS VERHÄLTNIS DER VISCOSITÄT VON MISCHUNGEN VERSCHIEDENER SALZLÖSUNGEN ZU IHREM IONISATIONSZUSTAND.

Von *J. Barnes.*

Der vorliegende Bericht ist das Resultat einer Arbeit, bei der es sich darum handelte, festzustellen, ob es möglich ist, mit Hülfe der Dissociationstheorie bei den Mischungen gleicher Lösungen von verschiedenen Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion, die Viscositäten dieser Mischungen vorauszusagen, vorausgesetzt, dass genügende Angaben bezüglich der Viscositäten und Leitungsfähigkeiten dieser Lösungen benutzbar sind.

Die ausgewählten Salze waren Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Bariumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat und Kupfersulfat. Die Viscositäten einfacher Lösungen dieser Salze sind von Reyher und Wagner bestimmt worden, die Viscositäten ihrer Mischungen von Kanitz; ausserdem waren die ausführlichen Beobachtungsreihen von Kohlrausch und anderen Gelehrten des Dalhousie College von Nutzen. Wie wir später sehen werden, fand ich Kohlrausch's Werte über die Leitungsfähigkeit für meinen Zweck ausreichend.

Professor Max Gregor hat gezeigt, dass man sowohl aus theoretischen Gründen als wegen der Weise wie die Ionisationscoefficienten und solche physikalischen Eigenschaften wie spezifische Schwere, Viscosität etc. wechseln, erwarten muss, dass der Wert irgend solcher Eigenschaft für eine einfache Lösung, die so mit Wasser verdünnt ist, dass die dissociierten und nicht dissociierten Moleküle als gegenseitig wirkungslos angesehen werden können, durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$P = P_w + k(1 - a)n + l\,a\,n \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Hierbei ist P der numerische Wert der betreffenden Eigenschaft für die Lösung, P_w der Wert für dieselbe Eigenschaft für Wasser unter denselben Bedingungen, n die Konzentration in Grammäquivalenten pro Volumeneinheit, a der Ionisationscoefficient des Elektrolytes in der Lösung und k und l Konstanten (Ionisationskonstanten).

Er hat ferner gezeigt, dass der Wert einer Eigenschaft für eine Mischung von zwei Elektrolyten durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$P = P_w + \frac{1}{p}\left[(k_1(1 - a_1)n_1 + l_1 a_1 n_1)\frac{v_1}{v_1 + v_2} + (k_2(1 - a_2)n_2 + l_2 a_2 n_2)\frac{v_2}{v_1 + v_2}\right] \quad . \; . \; (2)$$

Mit n sind die Konzentrationen der Mischungen bezeichnet (die Elektrolyten mit 1 und 2) mit a die Ionisationscoefficienten der entsprechenden Elektrolyte in der Mischung, mit v die Volumina der Lösungen und mit p das Verhältnis des Volums der Mischung zu der Summe der Volumina der Lösungen.

Die Anwendung der ersten Gleichungen auf eine einfache Lösung ist, wie Professor Max Gregor gezeigt hat, von geringem theoretischem Interesse, dagegen ist die Anwendung der zweiten Formel auf Mischungen, da sie auf der Dissociationstheorie basiert und keine willkürlichen Konstanten enthält, von sehr bedeutendem Wert. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung (2) will die vorliegende Arbeit mit Mischungen der obenerwähnten Salzlösungen prüfen. Die Beobachtungen von Reyher, Wagner und Kanitz wurden über Lösungen gemacht, die stärker waren als die, für welche die obigen Gleichungen aufgestellt wurden. Die Lösungen wurden jedoch als wahrscheinlich genügend verdünnt erachtet, um die Erwartung auf eine ähnliche Anwendbarkeit der Formeln zu gewährleisten.

Einfache Lösungen.

Für die Bestimmung der Ionisationskonstanten in Formel (1) und (2) müssen wir die Ionisationscoefficienten für die vier Lösungen, die für jedes Salz von Reyher und Wagner untersucht sind, kennen. Unglücklicherweise waren alle Beobachtungen über die Viscosität dieser Salze bei 25° C gemacht, während alle brauchbaren Angaben über die Leitungsfähigkeit, aus denen man die Ionisationscoefficienten abgeleitet hatte, bei 18° C erlangt waren. Daher wurde es nötig, entweder die Werte für die Viscosität von 25° auf 18° zu reduzieren oder die Werte über die Leitungsfähigkeit von 18° auf 25°. Die letzte Reduktion wurde ausgeführt, da die Angaben für die erste nicht brauchbar waren. Viele Arbeit wurde da-

durch verursacht. Dann fur die Bestimmung der Ionisationscoefficienten bei 25° war es notig, die spezifische molekulare Leitungsfähigkeit bei 25° und dieselbe bei unbegrenzter Verdünnung bei 25° zu bestimmen

Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung bei 25°.

Der Wert der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdunnung bei 25° für jedes Salz wurde aus Kohlrauschs Wert bei 18° mit Hülfe von Déguisnes Daten erhalten. Diese Angaben wurden angewendet bei der Bestimmung der specifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei 25° aus den Werten bei 18° für die drei schwächsten in Kohlrauschs und Déguisnes Tafeln angegebenen Lösungen. Dann wurde das Verhältnis $\frac{h_{25} - h_{18}}{h_{18}}$ bestimmt, bei dem μ_{25} und μ_{18} die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei 25° resp. 18° sind.

Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tafel enthalten. Die Konzentration sind in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt und die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten in Ausdrücken dieser Einheit und Kohlrauschs neuer Einheit für die Leitungsfähigkeit (ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Tafel I.

Konzentration	Spez. mol. Leitungsf. bei 18° C. (μ_{18})	Spez. mol. Leitungsf. bei 25° C. (μ_{25})	$\frac{\mu_{25} - \mu_{18}}{\mu_{18}}$
	Na Cl		
.0005	1085	1262	.163
.0002	1092	1270	.163
.0001	1097	1276	.163
	K Cl		
.0005	1283	1484	.156
.0002	1291	1494	.157
.0001	1295	1499	.157
	$^1/_2$ Ba Cl_2		
.0005	1183	1375	.162
.0002	1198	1394	.162
.0001	1205	1402	.163
	$^1/_2$ K_2 So_4		
.0005	1308	1516	.159
.0002	1327	1540	.160
.0001.	1335	1549	.160
	$^1/_2$ Na_2 SO_4		
.0005	1083	1266	.169
.0002	1096	1281	.169
.0001	1105	1292	.169

Da man fand, dass für die zwei am stärksten verdünnten Lösungen eines jeden Salzes das Verhaltnis $\frac{\mu_{25} - \mu_{18}}{\mu_{18}}$ konstant war, so kann man es annähernd auf unbegrenzte Verdünnung anwenden, da diese Lösungen ausserordentlich verdunnt sind. Beobachtungen uber die Leitungsfähigkeit schwächerer Lösungen bei verschiedenen Temperaturen waren nicht zur Hand. Der Verfasser benutzte den Wert des Verhältnisses für die Lösung von der Konzentration .0001 zur Berechnung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdunnung für 25° C.

Die folgende Tafel II giebt die Werte der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit für 25° C wie sie aus den Werten bei 18° erhalten sind. Für Kupfersulfat konnte diese Methode aus Mangel an Angaben nicht angewendet werden. Ein etwas zweifelhafter Wert, der von Bredig bestimmt war, wurde dafur benutzt. Die Leitungsfähigkeiten sind wie in Tafel I ausgedrückt.

Elektrolyt	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung 18° C.	25° C.
Na Cl.	1103	1283
K Cl	1312	1519
$^1/_2$ Ba Cl_2	1232	1433
$^1/_2$ K_2 SO_4	1350	1566
$^1/_2$ Na_2 SO_4	1141	1334
$^1/_2$ Cu SO_4	—	1423

Bestimmung des Jonisationscoefficienten bei 25° C. für einfache Lösungen.

Der Jonisationscoefficient fur eine einfache Lösung ist das Verhältnis der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit zu der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdunnung. Bevor dieses Verhältnis für 25° gefunden werden

konnte, war es notwendig, die Werte der spezifischen Leitungsfähigkeit bei 25° aus Kohlrauschs Werten, bei 18° mit Hülfe von Déguisnes und Kohlrauschs und Grotrians Temperaturcoefficienten zu bestimmen. Die Konzentrationen der Salzlösungen, für welche Kohlrausch Werte für die Leitungsfähigkeit angiebt, entsprechen nicht in allen Fällen den Konzentrationen der Lösungen, für die Reyher und Wagner die Viscosität bestimmten. Zu diesen Fällen (Konzentrationen 0.25 und 0.125) wurden die Werte für die specifischen Leitungsfähigkeiten bei 25° durch Interpolation erhalten. Tafel III giebt die Werte der specifischen Leitungsfähigkeit bei 25°, die wie oben aus den Werten bei 18° bestimmt worden sind, und die berechneten Jonisationscoefficienten bei 25°. Nur die Coefficienten sind angegeben, die bei der Berechnung der Viscositäten notwendig sind. Unter Kupfersulfat sind einige Werte für die Leitungsfähigkeit bei höherer Konzentration angeführt; dies war bedingt durch die für die Bestimmung der Jonisationscoefficienten angewendete Methode. Die Konzentrationen sind ausgedrückt wie in Tafel I und die Leitungsfähigkeiten in Kohlrauschs neuer Einheit.

Tafel III.

Konzentration	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 18° C.	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 25° C.	Ionisationscoefficienten bei 25° C.
		NaCl	
1.0	744.0	862	.672
0.5	404.5	469	.732
0.3	255.6	296	–
0.25	—	252	.786
0.2	176.4	205	—
0.125	—	131	.817
0.1	92.5	107	—
		KCl	
1.0	982.0	1128	.743
0.5	511.5	588	.774
0.3	315.9	363	—
0.25	—	308	.811
0.2	215.4	248	—
0.125	—	159	.838
0.1	111.9	129	—

Tafel III (Fortsetzung).

Konzentration	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 18° C.	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 25° C.	Ionisationscoefficienten bei 25° C.
		$^1/_2 BaCl_2$	
1.0	703.0	811	.566
0.5	388.0	448	.624
0.3	249.0	287	—
0.25	—	245	.684
0.2	173.4	200	—
0.125	—	130	.726
0.1	92.2	106	—
		$^1/_2 K_2So_4$	
1.0	718.0	827	.528
0.5	393.5	453	.578
0.3	253.2	292	—
0.25	—	251	.640
0.2	177.8	205	—
0.125	—	135	.690
0.1	95.9	111	—
		$^1/_2 Na_2So_4$	
1.0	508.0	591	.443
0.5	298.5	347	.520
0.3	199.8	230	—
0.25	—	201	.604
0.2	142.8	166	—
0.125	—	110	.662
0.1	78.4	91.4	—
		$^1/_2 CnSo_4$	
2.631	458.0	534	—
2.194	421.0	489	—
1.0	258.0	297	.209
0.5	154.0	177	.249
0.3	106.5	122	—
0.25	—	107	.302
0.2	78.4	89.9	—
0.125	—	61.7	.347
0.1	45.0	51.6	—

Bestimmung der Ionisationskonstanten.

Tafel IV giebt die Werte der Ionisationskonstanten (k und l), die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Angaben

der Tafeln III und V bestimmt sind, indem man die beobachteten Werte für die Viscositat der vier Lösungen eines jeden Salzes zu Grunde legte. Die verhältnismassige Grösse der Ionisationskonstanten scheint zu zeigen, dass die nicht dissociierten Molecüle den grosseren Einfluss auf das Wachsen der Viscositat ausüben, während die freien Ionen in einigen Fällen eine vermindernde Wirkung haben.

Tafel IV

Elektrolyse	k	l
NaCl	+ 0.11213	+ 0.089765
KCl	+ 0.30645	− 0.12289
$^1/_2BaCl_2$	+ 0.20327	+ 0.061009
$^1/_2K_2So_4$	+ 0.21347	+ 0.0088236
$^1/_2Na_2So_4$	+ 0.30418	+ 0.13348
$^1/_2CnSo_4$	+ 0.46500	− 0.058144

Tafel V zeigt einen Vergleich der berechneten und beobachteten Werte für die Viscositat einfacher Lösungen; die berechneten Werte wurden nach Gleichung (1) mit den Ionisationscoefficienten und -konstanten, wie sie in den oberen Tafeln angegeben sind, bestimmt. In dieser Tafel sind die Viscositäten auf Wasser von 25° C. bezogen, die Konzentrationen sind wie in Tafel I angeführt.

Tafel V.
Viscosistät bei 25° C.

Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
	NaCl (Reyher)		
1.0	1.0973	1.0971	$-0.0_3 2$
0.5	1.0471	1.0479	$+0.0_3 8$
0.25	1.0239	1.0236	$-0.0_3 3$
0.125	1.0126	1.0117	$-0.0_3 9$
	KCl (Wagner)		
1.0	.9872	.9874	$+0.0_3 2$
0.5	.9874	.9871	$-0.0_3 3$
0.25	.9903	.9896	$-0.0_3 7$
0.125	.9928	.9933	$+0.0_3 5$
	$^1/_2BaCl_2$ (Wagner)		
1.0	1.1228	1.1228	$\pm 0.0_3 0$
0.5	1.0572	1.0572	$\pm 0.0_3 0$
0.25	1.0263	1.0265	$+0.0_3 2$
0.125	1.0128	1.0125	$-0.0_3 3$
	$^1/_2K_2SO_4$ (Wagner)		
1.0	1.1051	1.1054	$+0.0_3 3$
0.5	1.0486	1.0476	$-0.0_3 1$
0.25	1.0206	1.0206	$\pm 0.0_3 0$
0.125	1.0078	1.0090	$+0.0_2 12$
	$^1/_2Na_2SO_4$ (Wagner)		
1.0	1.2291	1.2286	$-0.0_3 5$
0.5	1.1058	1.1078	$+0.0_2 2$
0.25	1.0522	1.0502	$-0.0_2 2$
0.125	1.0235	1.0239	$+0.0_3 4$
	$^1/_2CuSO_4$ (Wagner)		
1.0	1.3580	1.3556	$-0.0_2 24$
0.5	1.1603	1.1675	$+0.0_2 74$
0.25	1.0802	1.0767	$-0.0_2 35$
0.125	1.0384	1.0354	$-0.0_2 30$

Da Reyher und Wagner bei ihren Resultaten einen möglichen Fehler von ungefähr ± 3 in der dritten Dezimale annehmen, so ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten für alle Salze mit Ausnahme des Kupfersulfats vollkommen genugend. Beim Kupfersulfat ist die Uebereinstimmung nicht so gut. Beim Uebertragen der beobachteten Werte auf die Konzentration bemerkte man, dass die Punkte nicht auf einer glatten Kurve liegen, und dass der Punkt, welcher der Konzentration 0.5 entspricht, gänzlich entfernt von dieser Kurve liegt, sodass man annehmen kann, dieser beobachtete Wert sei nicht korrekt. Die schlechte Uebereinstimmung muss in diesem Falle teilweise dem bei der spezifischen molekularen Leitungsfahigkeit bei unbegrenzter Verdunnung benutzten zweifelhaften Werte zugeschrieben werden. So scheint für alle Salze, Kupfersulfat vielleicht ausgenommen, Gleichung (1) die Viscositat einer Lösung innerhalb des experimentellen Fehlers und mit einer Konzentration von 1.0 bis 0.125 auszudrucken.

Mischungen von Lösungen.

Da beim Mischen von Lösungen der obenerwähnten Elektrolyten von den angegebenen Konzentrationen keine Volumenänderung eintritt, und da die gemischten Lösungen von gleichem Volumen und auch gleichmolekular sind, so reduziert sich die Gleichung (2) für den Wert einer Eigenschaft

bei einer Mischung zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion auf folgende Formel:

$$P = P_w + \frac{n}{2}\left[k_1 (1 - a_1) + l_1 a_1 + k_2 (1 - a_2) + l_2 a_2\right] (3)$$

n ist die Konzentration der Lösungen, k und l sind die oben erhaltenen Werte fur einfache Lösungen der entsprechenden Elektrolyte. Bei der Anwendung dieser Gleichung zur Berechnung der Viscositat einer Mischung sind alle notwendigen Grössen mit Ausnahme von a, dem Ionisationskoeffizienten der Mischung, bekannt.

Bestimmung der Ionisationskoefficienten in der Mischung.

Die von Professor Mac Gregor vorgeschlagene Methode, um die Ionisationskoefficienten in einer Mischung zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion zu finden, beruht auf der Lösung folgender Gleichungen:

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_2}{V_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$N_1 O_1 + N_2 V_2 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\frac{a_1}{V_1} = f_1(V_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$\frac{a_2}{V_2} = f_2(V_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die Elektrolyten sind mit 1 und 2 bezeichnet, die Konzentrationen der Mischungen mit N_1 und N_2, ihre Ionisationskoeffizienten mit a_1 und a_2, und ihre örtliche Verdünnung (in Litern pro Gramm Aequivalent) mit V_1 und V_2. Die örtlichen Verdunnungen sind die Verdünnungen der Elektrolyten in den Gegenden der Mischungen, wo sie sich, wie man annimmt, finden, oder die Verdünnung der isohydrischen Lösungen. Seine graphische Methode, diese Gleichungen zu lösen, bedingt das Entwerfen von Kurven für Verdunnung und Konzentration, welche, da sie grosse Krummungen fur massig verdünnte Lösungen haben, nur dann mit der erforderlichen Genauigkeit entworfen werden können, wenn eine grosse Anzahl von Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit zur Verfügung steht Wie schon oben erwahnt, waren bei diesen Salzen ausgedehnte Beobachtungsreihen uber die Leitungsfähigkeit erforderlich. Sie waren jedoch alle bei 18° C. aufgestellt und mussten daher auf 25° reduziert werden, bevor sie gebraucht werden konnten. Um diese Arbeit so viel wie möglich zu verringern, ersann ich eine andere Art der Lösung, die nur eine verhältnismässig kleine Zahl von Beobachtungen verlangt. Sie baut sich auf der Thatsache auf, dass die Kurve der spezifischen Leitungsfähigkeit und Konzentration eines Elektrolyten nur eine einfache Krummung darstellt und dass sie daher mit grosser Genauigkeit aus einer kleinen Anzahl von Beobachtungen entworfen werden kann.

Die obigen Gleichungen können wie folgt ausgedrückt werden. Da

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{\mu_1}{V_1 \mu_{\infty_1}} = \frac{k_1}{\mu_{\infty_1}}, \text{ ist} \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\text{und } \frac{a_2}{V_2} = \frac{k_2}{\mu_{\infty_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

(k_1 und k_2 sind die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Elektrolyten in den Gegenden, die sie in der Mischung einnehmen, μ_∞ die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung für jeden Elektrolyten), so erhält Gleichung (4) folgende Form:

$$\frac{k_1}{\mu_{\infty_1}} = \frac{k_2}{\mu_{\infty_2}};$$

$$\text{oder } k_1 = \frac{\mu_{\infty_1}}{\mu_{\infty_2}} k_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Aus Gleichung (5) erhalten wir

$$\frac{N_1}{C_1} + \frac{N_2}{C_2} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

wo C_1 und C_2 die örtlichen Konzentrationen bezeichnen. Die Gleichungen (6) und (7) basieren auf der Thatsache, dass bei einer bestimmten Temperatur die Leitungsfahigkeit nur eine Funktion der Konzentration ist. Sie nehmen daher folgende Formen an:

$$k_1 = f_1(C_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\text{und } k_2 = f_2(C_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Man hat nun vier Gleichungen (10—13) fur die Bestimmung der vier unbekannten Grössen: k_1; k_2; C_1 und C_2.

Diese Gleichungen können graphisch gelöst werden. Gleichung (12) wendet man beim Entwerfen einer Kurve an, die als Abscissen die Werte der spezifischen Leitungsfahigkeiten hat und als Koordinaten die entsprechenden Werte der Konzentrationen. Bevor man Gleichung (13) anwendet, werden die Werte der Leitungsfahigkeit mit der Konstanten $\frac{\mu_{\infty_1}}{\mu_{\infty_2}}$ multipliziert. Dann werden diese neuen Werte auf die entsprechenden Konzentrationen ubertragen und zwar auf dasselbe Koordinatenpapier. Auf diesen beiden Kurven findet man zwei Punkte, einen

auf jeder Kurve, welche eine gemeinsame Abscisse haben, entsprechend Gleichung (10), und die Ordinaten C_1 und C_2, die bei Einsetzen in Gleichung 11 derselben genügen.

Diese Punkte können nach zwei oder drei Versuchen gefunden werden. Auf diese Weise hat man k_1, C_1 und C_2 bestimmt; k_2 findet man, indem man k_1 mit der Konstanten $\frac{\mu_{\infty_2}}{\mu_{\infty_1}}$ multipliziert. Aus Gleichung (8) und (9) erhält man a.

Resultate der Berechnungen bei Mischungen.

Die folgende Tafel enthält die erforderlichen Angaben für die Berechnung der Viscosität der Mischungen von Salzlösungen nach Formel (3). Sie zeigt die Uebereinstimmung der so berechneten mit den beobachteten Werten. Die Ionisationskoeffizienten der Salze in der Mischung sind wie oben bestimmt, die Konzentrationen sind wie in den vorhergehenden Tafeln ausgedrückt.

Konzentration der Lösungen		Ionisationskoeffizienten in der Mischung		Beobachtete Werte	Berechnete Werte	Differenz
KCl	NaCl	KCl	NaCl			
1.0	1.0	.745	.667	1.0390	1.0419	$+0.0_{2}29$
0.5	0.5	.775	.728	1.0180	1.0173	$-0.0_{3}7$
0.25	0.25	.807	.783	1.0070	1.0069	$-0.0_{3}1$
KCl	$^1/_2 BaCl_2$	KCl	$^1/_2 BaCl_2$			
1.0	1.0	.756	.552	1.0429	1.0533	$+0.0101$
0.5	0.5	.779	.613	1.0159	1.0220	$+0.0_{2}61$
0.25	0.25	.811	.675	1.0049	1.0082	$+0.0_{2}33$
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$			
1.0	1.0	.535	.434	1.1660	1.1670	$+0.0_{2}1$
0.5	0.5	.597	.517	1.0773	1.0768	$-0.0_{3}5$
0.25	0.25	.641	.604	1.0334	1.0354	$+0.0_{2}2$
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 CuSO_4$			
1.0	1.0	.559	.152	1.2240	1.2423	$+0.0183$
0.5	0.5	.612	.210	1.1060	1.1107	$+0.0_{2}47$
0.25	0.25	.668	.256	1.0485	1.0510	$+0.0_{2}25$

Kainitz nimmt bei seinen beobachteten Werten einen möglichen Fehler von ±3 in der dritten Dezimale an.

Wenn man die vielen Berechnungen in Betracht zieht, die zur Feststellung der berechneten Werte erforderlich sind (zuerst muss man die spezifische molekulare Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung für 25° bestimmen, dann die Ionisationskoeffizienten bei 25° aus den Angaben für 18° und endlich die Ionisationskoeffizienten für Salzmischungen nach der graphischen Methode), so muss die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten als sehr gut bezeichnet werden. Dies ganz besonders bei den Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und bei den Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumsulfat, bei denen die Differenzen alle innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers liegen. Bei stärkeren Lösungen Kaliumchlorid, Bariumchlorid, Kaliumsulfat und Kupfersulfat liegen die Differenzen nicht innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers; aber man durfte keine bessere Uebereinstimmung erwarten. Jedoch muss bemerkt werden, dass sich die Differenzen in den betreffenden Fällen mit der Verminderung der Konzentration dem experimentellen Fehler nähern. Beobachtungen über die Viscosität von schwächeren Lösungen dieser Salze waren nicht brauchbar.

Aus diesen Resultaten kann man daher schliessen, dass die Viscosität von Mischungen verdünnter Salzlösungen mit Hilfe der Dissociationstheorie innerhalb der Grenzen

des experimentellen Fehlers vorherbestimmt werden kann, und zwar aus Angaben, die sich nur auf die Viscosität und Leitungsfähigkeit der Lösungen beziehen.

REFERATE.

Galvanische Niederschläge auf Aluminium.
(Die Elektrizität 1900. VII. 154.)

Seitdem das Aluminium zur Fabrikation einer grossen Menge verschiedener Gegenstände benutzt wird, hat man auch versucht, ihm eine beliebige Färbung zu geben, oder dasselbe mit anderen Metallen durch mechanisches Auftragen oder auf galvanischem Wege zu überziehen.

Die bisher zu dem angedeuteten Zwecke benutzten Verfahrungsweisen scheinen noch keineswegs für die industrielle Anwendung befriedigende Resultate ergeben zu haben. Man hat jedoch versucht, das Aluminium mit Silberamalgam zu überziehen, indem man den betreffenden Gegenstand in ein kochend heisses Bad von Doppelt-Cyansilber und Quecksilber eintaucht.

Nach einem anderen Verfahren zur galvanischen Ueberziehung des Aluminiums wird der Gegenstand in eine Lösung von Kupferacetat, Eisenacetat, Salmiak und suspendiertem feinen Schwefel eingetaucht und dann mittelst einer Kratzbürste aus Messingdraht kräftig behandelt. Die Schwierigkeit, Aluminium mittels sauerer Kupferlösung einfach auf rein chemischem Wege zu überziehen, beruht in der Thatsache, dass man dadurch sehr selten nur eine fest anhaftende Kupferschicht erhält. Das beste derartige Bad, um Aluminium zu verkupfern, besteht aus einer Lösung von Kalium-Kupferoxalat mit freier Oxalsäure und freiem Chlorammonium.

Man hat ferner auch in der bekannten Mannesmann'schen Röhrenfabrikation versucht, Aluminium auf galvanischem Wege zu verkupfern, wobei aber dasselbe vorläufig mit einer adhärierenden Metallschicht überzogen wird. Hierzu sind zwei Verfahrungsweisen in Anwendung gekommen, nämlich erstens ein Schmelzprozess und zweitens ein Siedeprozess.

Im ersten Falle wird die zur Reduktion des Metalls anzuwendende gelöste Metallverbindung mittels einer Reduktionsflamme, d. h. unter Abschluss von Luft, bis auf etwa 50° C. erhitzt. Diese Lösungen dürfen das Aluminium nicht angreifen, sondern müssen sich gleichmässig auf der Oberfläche ansetzen. Nach dem Trocknen wird bis zur Schmelztemperatur erwärmt, um einen dünnen, aber fest anhaftenden Ueberzug zu erhalten.

Der Aluminiumartikel wird dann mit einer Gold- oder Silbermasse, wie man sie zur Verzierung von Porzellan und Glas verwendet, abgerieben. Nach vollständiger Trocknung wird der Gegenstand in einer Muffel einer Temperatur von 450° bis 500° ausgesetzt.

Man kann auch den wie vorher angebeizten Gegenstand mit einem Brei aus 14 bis 22 Teilen Bleiborat und 1 bis 5 Teilen Kupferoxyd und Terpentinöl einreiben. Die Oberfläche wird dadurch mit einer feinen Haut von kupferhaltigem Blei überzogen.

Zur Versilberung des Aluminiums wird eine Lösung von 14 bis 24 Teilen Silbernitrat, 4 bis 9 Teilen Wasser und 14 Teilen Alkohol angewendet.

Diese Lösung wird unter Lichtabschluss in eine zweite Lösung gegossen, welche 40 bis 53 Teile Alkohol, 2 bis 3 Teile Zitronensäure, 4 bis 6 Teile Chlorcalcium und 22 bis 29 Teile Collodium enthält.

Mit dieser Lösung bestreicht man die Gegenstände, lässt den Anstrich trocken werden und erwärmt sie in einem Ofen wie vorher. Hierdurch überziehen sich die Gegenstände mit einer weisslichen, fest anhaftenden Silberhaut.

Das zweite Mannesmann'sche Verfahren beruht auf Ansieden. Man beizt zuerst die Aluminiumgegenstände in einem Bade, welches folgendermassen bereitet wird: Man löst Zinkpulver in kochender Salpetersäure, dekantiert die Flüssigkeit und verdünnt sie mit 5 bis 12 Teilen Wasser; diese Lösung erhitzt man bis zum Sieden und taucht alsdann die Aluminiumgegenstände hinein, wodurch dieselben sich sofort mit einer fest anhaftenden Zinkschicht überziehen. Ein zweites Bad besteht aus 1 Teil Eisenchlorür oder Kupferchlorür in 6 bis 12 Teilen Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf 50° C. erhitzt, und dann werden die Aluminiumgegenstände hineingetaucht, wodurch sich dieselben mit Kupfer oder Eisen überziehen. Unter Umständen soll es vorteilhaft sein, diesem Bade noch 2 Teile Chlorcalium hinzuzufügen. Ein drittes Bad wird bereitet, indem man einer konzentrierten Lösung von Kupfervitriol 0,5 bis 2 pCt. Chlorcalcium zufügt, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und die Aluminiumgegenstände hineintaucht, worauf man das Bad mit Wasser auf das doppelte Volumen bringt. Das Aluminium überzieht sich dabei mit einer fest anhaftenden Kupferhaut. Hierauf kann man die Gegenstände noch auf galvanischem Wege mit einem mehr oder minder starken Kupferüberzug versehen.

Damit man auf diese Weise gute Ueberzüge von anderen Metallen auf Aluminiumgegenständen erhält, muss die Oberfläche vollständig rein sein, was bei allen derartigen Versuchsweisen ein Haupterfordernis für das Gelingen ist.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Sammlerelektrode. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co in Hamburg. — D. R. P. 108632.

Der aus nicht leitendem Stoff bestehende Rahmen *b* umschliesst den aus dünnem Bleiblech hergestellten und mit fensterartigen Durchbrechungen *a* versehenen Stromleiter. Querstege *c* aus nicht leitendem Stoff verbinden die senkrechten Rahmenteile. Der Stromableiter ist mit Ausnahme der zugespitzten Kanten *d* mit einem festhaltenden Ueberzug *f* versehen und weist lange schmale Durchbrechungen auf, durch die aus

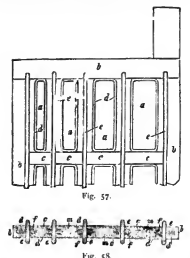


Fig. 57.

Fig. 58.

nicht leitendem Stoff bestehende Gitterstäbe *e* gesteckt werden. Letztere treten nach beiden Seiten aus dem Rahmen hervor, haften zwischen sich die wirksame Masse *m* und versteifen die Elektrode.

Carbidzuführungsrohr für Acetylenentwickler. John Howard Ross in Aston, Engl. — D. R. P. 108635.

Dieses Zuführungsrohr unterscheidet sich von den bekannten Rohren derselben Art dadurch, dass nur zur Herbeiführung der Abgabestellung die Mitwirkung der Glasglocke erforderlich ist, während der Rückgang des Rohres in die Ruhe- bezw. Abschlussstellung mit Hülfe eines Gegengewichtes, mithin selbstthätig erfolgt.

Verfahren zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceingruppe mit Hülfe des elektrischen Stromes. — Société chimique des Usines du Rhône, anc. Gilliard, P. Monnet & Cartier in Lyon. — D. R. P. 108838.

Durch Einwirkung von Halogenen auf Fluoresceine in alkalischer Lösung unter dem Einfluss des elektrischen Stromes können die Eosine in grosser Reinheit erhalten werden. Diese Umwandlung lässt sich mit der theoretischen Menge Halogen ausführen, was bei Brom und Jod sehr wichtig ist. Nebenprodukte, wie sie bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Eosine, Erythrosine u. s. w. auftreten und die Ausbeute an reinem Farbstoff beeinträchtigen, treten bei dem vorliegenden Verfahren nicht auf. Dieser glatte Reaktionsverlauf ist dadurch erreicht worden, dass das Halogen in den Anodenraum gegeben wurde, so dass die Halogenwirkung in erster, eine event. oxydierende Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes nur in zweiter Linie zur Wirkung kommt.

Es wird z. B. 1 kg Fluorescein in einer Lösung von 1 kg Soda in 30 kg Wasser gelöst, und 1 kg Brom unter Umrühren eingetragen. Die Lösung wird sodann der Elektrolyse unterworfen, welche in einem mit Diaphragma versehenen Gefäss vorgenommen wird. Eine verdünnte Lösung von Natronlauge oder Soda dient als Kathodenflüssigkeit. Als Kathode verwendet man Eisenblech oder Eisendrahtnetz, als Anode Platindrahtnetz. Man elektrolysiert mit einer Stromstärke von 2 bis 3 Amp. pro Quadratmeter, während man die Flüssigkeit durch eine geeignete Vorrichtung in Bewegung hält. Je nach der Dauer der Elektrolyse ist man in der Lage, Töne vom Orangegelb bis zum bläulichen Rot zu erzielen. Man unterbricht die Elektrolyse, wenn die gewünschte Nüance erhalten ist. Die Flüssigkeit wird dann in bekannter Weise auf Eosin verarbeitet, welches in den meisten Fällen ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht werden kann.

Oder es wird 1 kg Fluorescein in einer Lösung von 1 kg Soda in 30 kg Wasser gelöst. Danach werden 1,5 kg fein gemahlenes Jod eingetragen. Nachdem letzteres in Lösung gegangen, wird die Elektrolyse vorgenommen, wie im Beispiel 1 ausgeführt ist. Durch Aufarbeitung der Lösung erhält man das volle, in bläulichrothen Tönen färbende Tetrajodfluorescein (Erythrosin).

Ersetzt man in den angeführten Beispielen das Fluorescein durch Di- und Tetrachlorfluorescein und verfährt wie dort angegeben, so erhält man bromierte und jodierte Di- und Tetrachlorfluoresceine.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Ernst Andreas in Dresden. — D. R. P. 108921.

Die Oberfläche der Bleiplatten wird mittelst einer Feilenhaumaschine aufgeraubt, um mit Vergrösserung der wirksamen Oberfläche durch die schräg in die Platte eingreifenden Vertiefungen einen guten Halt für die wirksame Masse zu schaffen.

Behandlung von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Silber-Erzen im elektrischen Ofen. Compagnie Electro-Metallurgique des Procédés Gin et Leleux in Paris. — D. R. P. 108946.

In einem elektrischen Ofen sind die Elektroden aus einem solchen Metall gebildet, dessen Verbindungswärme mit den Metalloiden grösser ist als die der in dem Erze enthaltenen Metalle. Hier dient der Strom, der ein Gleich- oder Wechselstrom sein kann, nur zur Erzeugung einer für die Reaktion nötigen Temperatur. Die Substituierung des Metalles der Elektroden vollzieht sich dann von selbst, ohne dass der Strom einem anderen Zwecke als der Hervorrufung und Erleichterung dieser Reaktion dient, und um die Steifigkeit in den Operationen zu ermöglichen.

Galvanisches Element mit zwei konzentrischen Zinkcylindern. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Hydrawerk in Berlin. — D. R. P. 108964.

Der innerhalb der hohlen Kohlenelektrode *k* stehende Zinkcylinder *r* ist mit dem die Kolhenelektrode *k* umgebenden Zinkcylinder *z* durch senkrechte Stege *a*, welche durch Längsschlitze *b* der Elektrode *k* hindurchgehen, verbunden. In die Längsschlitze *b* der Elektrode *k* sind zu beiden Seiten der Stege *a* Streifen aus Isolierstoff eingefügt, die eine Verschiebung der Kohlen- und Zinkelektroden untereinander verhindern. Die Streifen können so lang gewählt werden, dass sie die Längsschlitze *b* vollständig ausfüllen. Dadurch wird der Hohlraum der Elektrode *k* gegen den diese umgebenden Raum vollständig abgeschlossen und kann, während dieser mit einer mehr oder weniger festen Erregerpaste gefüllt ist, selbst mit einer Erregerflüssigkeit angefüllt sein.

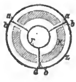


Fig. 59.

ALLGEMEINES.

Elektrische Kraftübertragung auf 320 Kilometer Entfernung. Die Entfernung, auf welche eine Energieübertragung vermittels Elektrizität noch wirtschaftlich genug erscheint, hängt bekanntlich von dem Preise der Arbeitseinheit an der Verbrauchsstelle ab und dieser ist wieder durch den Preis der Kohle bedingt. Ist der letztere ein hoher und steht in wenn auch bedeutender Entfernung eine Wasserkraft zur Verfügung, so kann eine elektrische Kraftübertragung immerhin noch einen nicht unbedeutenden Nutzen abwerfen. — Ein Beispiel hierfür ist das Projekt einer elektrischen Kraftübertragung im Staate Mexiko, nach welchem von einem Wasserfalle aus eine Energie von 1000 PS mittels Dreiphasenstrom bei einer Spannung von 50.000 Volt auf 320 km Entfernung geleitet werden soll. Die diesbezügliche Rechnung ergiebt, dass das Gewicht der Kupferleitung 232.000 kg beträgt und einen Geldaufwand von etwa 400.000 K erfordert. Die 8000 Leitungsmaste und die Herstellung der Leitung sind ebenfalls mit 400.000 K berechnet. Das Wasserwerk ist mit 200.000 K und die elektrische Anlage mit 400.000 K veranschlagt, so dass sich ein Gesammterfordernis von 1,400.000 K ergiebt. Die Kapitalszinsen und die Betriebskosten sind mit 20% angenommen, daher sich die jährlichen Auslagen auf 280.000 K stellen. Demnach könnte die jährliche Pferdekraftstunde mit 280 K abgegeben werden. Da jedoch infolge grosser Entfernung und schlechter Wege die Tonne Kohle sich an Ort und Stelle auf 160 K und somit die jährliche Dampfpferdekraftstunde auf etwa 500 K stellt, so kann die jährliche elektrische Pferdekraftstunde leicht um 400 K verkauft und somit ein recht ansehnlicher Gewinn erzielt werden.

Die Ausführung einer elektrischen Kraftübertragung mit 50.000 Volt unterliegt bei dem heutigen Stande der Elektrotechnik keiner Schwierigkeit mehr, wenn die Leitungsdrähte der hohen Spannung entsprechend genügend weit von einander entfernt geführt und Transformatoren im Oelbad verwendet werden.

Wettbewerb für Isolierhandschuhe. Die »Association des industriels de France« contre les accidents du travail« eröffnet einen internationalen Wettbewerb für Isolierhandschuhe zum Gebrauche für Arbeiter bei elektrischen Anlagen. Die Handschuhe müssen Hände und Vorderarme wirksam schützen, haltbar und gegen die Spannung des elektrischen Stromes, sowie gegen Durchlöcherungen, die durch mangelhafte Beschaffenheit von Kupferdrähten u. dergl. entstehen können, widerstandsfähig sein; sie müssen bequem zu tragen sein, für alle Hände passen und den Fingern hinreichende Freiheit zum Arbeiten gewähren. Bewerber wollen zwei Paar Handschuhe nebst Beschreibung vor dem 31. Dezember 1900 bei dem Präsidenten der genannten Vereinigung in Paris einreichen. Die Prüfung wird durch eine besondere Kommission vorgenommen werden. Für den Erfinder der besten Handschuhe ist ein Preis von 1000 Fr. ausgesetzt; die Verteilung dieses Betrages unter mehrere Bewerber bleibt jedoch vorbehalten.

Ueber die Entwickelung der elektrotechnischen Industrie in der Schweiz heisst es in einem amtlichen Berichte: »Es ist anzunehmen, dass sich die elektrotechnische Industrie im Kanton Wallis in den nächsten Jahren — es sind bereits verschiedene Konzessionen für die Ausnützung der natürlichen Wasserkräfte vergeben — weiter ausdehnen und erfolgreich mit dem Auslande konkurrieren wird, da sowohl die Kräfte als auch die Löhne billig, die Bahnverbindungen für den Export günstig sind und sich mit der Eröffnung des Simplon-Tunnels noch weit günstiger gestalten werden. Zu diesen Vorteilen gesellt sich der wichtige Umstand, dass die Regierung des Kantons den industriellen Unternehmungen äusserst wohlwollend und fördernd entgegenkommt.«

PERSONALIA.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft. Dem Generaldirektor der Gesellschaft, Ingenieur Emil Rathenau, ist von S. M. dem König der Charakter als Geheimer Baurat verliehen worden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21a. P. 10684. Vorrichtung zum Schutze des beim Fernsprecher Beschäftigten vor zufällig in die Fernsprechleitung übertretenden hochgespannten Starkströmen. — Dr. Johann Puluj, Prag.

Kl. 21a. K. 18722. Bildertelegraph nach Art der Gray'schen Schreibtelegraphen. — Franz Eugen Klein, Dresden, Werderstr. 12.

Kl. 21a. K. 19464. Optischer Empfänger für Bildertelegraphen. — Franz Eugen Klein, Dresden, Wurderstrasse 12.

Kl. 21b. M. 16190. Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. — Pascal Marino, Brüssel.

Kl. 21b. A. 6985. Sammlerelektrode, Zus. z. Patent 104243. — Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke A. G. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin, Köpenickerstr. 154.

Kl. 21h. A. 5822. Verfahren der elektrischen Erhitzung schwer schmelzbarer Substanzen. — Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Cassel.

Kl. 21h. E. 6626. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. — Elektrizitäts - Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21b. B. 25027. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. — W. B. Bary, St. Petersburg, Isaac'splatz Ecke der Poststr. Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21b. D. 10159. Sammlerelektrode. — Louis David, Paris. Vertr.: Dr. Joh. Schans u. Wilh. Kortüm, Berlin, Leipzigerstr. 91.

Kl. 21c. B. 25088. Verfahren zur Regelung aus Sammlerbatterien gespeister Motoren. — Marie Joseph Barreau, Puteaux, Seine; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 21c. H. 23046. Isolierrohr aus Metall mit Kautschukeinlage. — Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg.

Kl. 21c. S. 12510. Elektrische Schmelzsicherung mit mechanischer Zerreissung des Lichtbogens. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, Markgrafenstrasse 94.

Kl. 21f. B. 25427. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus Bor oder Silicium. — André Blondel, Paris, 41 Avenue de la Bourdonnais; Vertr.: Carl Fr. Reichelt, Berlin, Luisenstr. 36.

Kl. 21f. P. 10061. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Firma Carl Pieper, Berlin, Hindersinstrasse 3.

Kl. 21f. S. 13150. Elektrischer Glühkörper. — Léon de Somzée, Brüssel, Rue de Palais 22.

Kl. 21f. A. 5769. Vorrichtung zum Erhitzen von Elektrolytglühkörpern durch an die Elektroden des Betriebsstromes angelegte elektrische Heizkörper und zum selbsthätigen Ausschalten derselben. R. Adam, Berlin, Goebenstr. 7.

Kl. 40a. D. 10272. Aus Portlandcement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurig-flüssige Elektrolyse. — James Douglas Darling u. Charles Leland Harrison, Philadelphia.

Kl. 48a. P. 11539. Zinkbad, welches die elektrolytische Verzinkung profilierter Gegenstände unter Zuhilfenahme plattenförmiger Anoden ermöglicht. — Dr. Wilhelm Pfanhauser jun., Wien.

Erteilungen.

Kl. 12i. 113932. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12l. 113933. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21b. 113727. Verfahren zur Herstellung der Bleiumrahmung bei aus einzelnen Bleistreifen bestehenden Elektroden durch Umgiessen von flüssigem Blei. — R. J. Gülcher, Charlottenburg, Kantstr. 18.

Kl. 21b. 113726. Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — E. W. Jungner, Stockholm.

Kl. 21b. 113725. Sammlerelektrode. — Th. Bengough, Toronto, Canada.

Kl. 12g. 113705. Verfahren zur Herstellung einer Kontaktmasse. — J. Klaudy u. O. Efrém, Wien.

Kl. 40b. 113935. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. — Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, Unter den Linden 29.

Kl. 40a. 113711. Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschliessen mittelst Alkalisulfid und Schwefel. — J. Diether, Niederlahnstein, u. M. Mers, Call i. d. Eifel.

Kl. 48a. 113870. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl.; Zus. z. Pat. 112186. — »Columbus«, Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 48a. 113871. Anodenträger für galvanische Bäder. — Dr. M. Kugel, Berlin, Schönebergerufer 40, und C. Steinweg, Lüdenscheid.

Kl. 48b. 113816. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. — E. Mies, Büdesheim, Rheinhessen.

Kl. 48b. 113872. Verfahren, das beim Verzinken von Röhren an deren Innenwänden haftende überflüssige Zink zu entfernen. — Firma F. A. Neumann, Eschweiler.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21e. 137085. Akkumulatorenzellenschalter für drei Ladestellungen mit jedesmaligem Ausschluss einer anderen Zellengruppe und einer besonderen Entladestellung zur Hintereinanderschaltung aller Zellengruppen. — Arthur Löwit, Wien; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 21d. 136977. Aus Aluminium in einem Stück gegossenes Magnet-Spulengehäuse, welches an den Breitseiten halbkreisförmig gebogen ist, innerhalb der abgerundeten Ecken Fortsätze und an der einen Breitseite rinnenförmige Vertiefungen hat. — Watt, Akkumulatoren-Werke Akt.-Ges., Zehdenick.

Kl. 21. 136577. Elektrodenstab für Akkumulatoren mit einer festen, durch konische, nichtmetallische Massebehälter gehenden Kontakt- und Entgasungsleitung. — Paul Schaefer, Bromberg, Bahnhofstr. 19.

Kl. 21. 136628. Trockenelement mit Glycerinabschluss. — Paul Strache, Leipzig, Kirchstr. 83.

Kl. 21. 136748. Aufhängevorrichtung für galvanische Batterien aus am die Behälter zu legenden, kettenartig an einander hängenden, gelenkig mit einander verbundenen Ringen und in diese eingehängten federnden Drähten. — Joh. Lingenhöl, Göggingen, Bayern.

Kl. 48e. 136613. Feuerungseinrichtung zum Einbrennen der Emaillefarbe in Eisschränken, bestehend aus einem Gestell mit mehreren übereinanderliegenden Rosten. Hermann Demant und Albert Vieweg, Leipzig-Connewitz, Bornaischestr. 35.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 7. 1. Oktober 1900.

ÜBER DIE ELEKTROSYNTHESE VON DIKETONEN UND KETONEN.

Von Dr. *Hans Hofer.*

Die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 28. 2427 von mir und dem leider zu früh verstorbenen Herrn Prof. v. Miller veröffentlichte elektrosynthetische Reaktion, welche auf der Elektrolyse von Salzen organischer Säuren mit fettsauren Salzen beruht, und den Lesern dieser Zeitschrift durch den Aufsatz von M. Krüger (V. Jahrg. p. 36) bekannt sein dürfte, ist mittlerweile bei einer sehr grossen Anzahl von organischen Säuren geprüft worden. Sie erwies sich dabei von fast allgemeiner Anwendbarkeit nicht nur bei solchen organischen Säuren, welche die Kolbe'sche Reaktion (s. darüber E. Z. V. 31.) eingehen, sondern auch bei vielen anderen, bei denen dies nicht der Fall ist. In erster Linie wurden bei unseren Untersuchungen natürlich die Salze solcher Säuren beider Art benutzt, die schon früher für sich elektrolysiert wurden und deren elektrolytisches Verhalten bekannt war. Die mit denselben erzielten Erfolge lenkten aber das Augenmerk auch auf andere Gruppen von Säuren, die bisher noch nicht der Elektrolyse unterworfen wurden. Von diesen haben sich besonders die Ketonsäuren, sowohl aus der Fett- als auch aus der aromatischen Reihe, sehr günstig erweisen, und es sollen im folgenden die Resultate, die bei denselben erhalten wurden, mitgeteilt werden.

Vorläufig konnten nur Vertreter der α- und γ-Ketonsäuren, Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Benzoylameisensäure, Benzoylpropionsäure der Elektrolyse unterworfen werden, die β Ketonsäuren, deren einfachster Vertreter die Acetessigsäure ist, sind als solche so zersetzlich, dass es nicht gelungen ist, dieselben oder ihre Kalisalze in grösseren Mengen darzustellen. Es sollen aber diese Versuche besonders bei aromatischen β-Ketonsäuren wiederholt werden.

Wie schon gesagt, sind die Ketonsäuren bisher noch nicht Gegenstand der elektrolytischen Untersuchung gewesen. Es war also nötig, bevor an die beabsichtigte Untersuchung gegangen werden konnte, festzustellen, wie sich die Salze derselben bei der Elektrolyse verhalten, insbesondere ob sie synthetisch (d. h. nach dem Schema des essigsauren Kaliums) reagieren, oder nicht. Es zeigte sich bei den Ketonsauren der Fettreihe (bei den aromatischen ist die Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt) dass sowohl die α- als auch die γ- Ketonsäuren in synthe-

tischem Sinne reagieren; so liefert das brenztraubensaure Kalium Diacetyl, das lävulinsaure Kalium das 2,7-Oktandion nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3-CO-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CO-CH_3}_{\text{Diacetyl}} + 2\,CO_2$$

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2 \end{matrix}}_{\text{2,7 Oktandion}} + 2\,CO_2.$$

Aber ein auffälliger Unterschied ist dabei zu konstatieren. Bei der Brenztraubensäure entsteht nur wenig Diacetyl, es tritt also die elektrosynthetische Reaktion nur in bescheidenem Masse ein, während die Lävulinsäure zum grössten Teile synthetisch reagiert und mit Leichtigkeit bis zu 50% der theoretischen Menge Oktandion liefert. Die Ursache dieses Verhaltens liegt natürlich in der verschiedenen Stellung der Gruppe $-CO-$ zur Carboxylgruppe. Bei der Brenztraubensäure ist sie direkt mit der Carboxylgruppe verbunden; wird also an der Anode aus dem Säurerest Kohlendioxyd abgespalten, so bleibt die Gruppe CH_3-CO-, die Acetylgruppe übrig, die ein grosses Bestreben hat in Essigsäure überzugeben und zu diesem Zweck die nötige Menge von OH-Ionen an der Anode vorfindet. In der That bildet sich Essigsäure in grossen Mengen. Nur ein kleiner Teil entzieht sich dieser Reaktion und liefert das Diacetyl. Bei der Lävulinsäure dagegen sind zwischen der CO-Gruppe und dem Karboxyl noch 2 Methylengruppen eingeschoben; der nach Abspaltung von Kohlendioxyd verbleibende Rest $CH_3-CO-CH_2-CH_2-$ hat nach den bisher gemachten Erfahrungen wenig Neigung, mit OH zu reagieren, so dass 2 solcher mit einander reagieren können und Oktandion liefern. Aber unzugänglich gegen Oxydation ist auch er nicht, denn unter den Elektrolysenprodukten findet sich Essigsäure, und solche kann nur entstehen, wenn im Rest $CH_3-CO-CH_2-CH_2$ die beiden Methylengruppen durch Oxydation abgetrennt werden, dann bleibt auch hier die Acetylgruppe, die in Essigsäure übergeht. Das Produkt der Oxydation der beiden Methylengruppen dürfte hauptsächlich Kohlenoxyd sein, denn dasselbe findet sich bei der Elektrolyse des lävulinsauren Salzes im Gegensatz zur Brenztraubensäure in grösseren Mengen unter den am positiven Pol entwickelten Gasen.

Nachdem so festgestellt war, dass die Brenztraubensäure und die Lävulinsäure in synthetischem Sinne reagierten, war es umsomehr zu erwarten, dass bei der Elektrolyse von Mischungen der Salze derselben mit fettsauren Salzen die entsprechenden synthetischen Produkte, und zwar Ketone entstünden. So musste die Elektrolyse von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium neben den Produkten jedes einzelnen der beiden Salze (Aethan und Diacetyl) noch Aceton ergeben nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_3}_{\text{Aceton.}} + 2\,CO_2$$

Es entsteht auch Aceton, allerdings in nicht bedeutenden Mengen. Dabei wurde die auffallende Erscheinung beobachtet, dass der positive Elektrolyt, der bei der Verwendung von brenztraubensaurem Kalium allein nach kurzer Elektrolysendauer immer stark sauer reagierte, bei der Mischung mit essigsaurem Kalium lange Zeit neutral blieb. Dies dürfte sich aber dadurch leicht erklären lassen, dass in der Mischung, welche wie bei allen derartigen Elektrolysen absichtlich einen ziemlichen Ueberschuss von essigsaurem Kalium enthält, wesentlich dieses Salz zersetzt wird, so dass die geringe Anzahl der noch nebenbei abgeschiedenen Reste der Brenztraubensäure, nachdem sie Kohlendioxyd abgespalten haben, mehr CH_3 als OH-Reste vorfinden und daher mit den ersteren anstatt mit den letzteren reagieren.

In gleicher Weise wie mit dem essigsauren Kalium Aceton entsteht bei der Elektrolyse einer Mischung von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium Methylpropylketon

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3-CH_2-CH_2-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3}_{\text{Methylpropylketon.}} + 2CO_2.$$

Noch besser wie das brenztraubensaure Kalium verhalt sich das lavulinsaure Kalium bei der Elektrolyse in Mischung mit essigsaurem Kalium. Hier entsteht in ziemlicher Menge dasselbe Methylpropylketon wie oben, nebenbei bildet sich noch Oktandion

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \\ CH_3-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3}_{\text{Methylpropylketon.}} + 2CO_2$$

Es ist klar, dass vermittelst dieser Reaktion bei Verwendung verschiedener fettsaurer Salze die Synthese einer grossen Anzahl von Ketonen ermöglicht ist, was für theoretische Zwecke unter Umständen Wichtigkeit besitzt. Solche Versuche sind im Gange.

Zuletzt wurde noch versucht, durch die Elektrolyse von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium im Sinne folgender Gleichung Acetonylaeeton zu erhalten:

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}CO\text{-}COO- \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2\ \ COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO\cdot CH_2-CH_2-CO-CH_3}_{\text{Acetonylaceton.}} + 2CO_2$$

Wie vorauszusehen war, verlief diese Reaktion nicht besonders günstig, es entstanden nur geringe Mengen dieses Körpers.

Ueber Versuche mit aromatischen Ketonsauren, die teilweise sehr gut in synthetischem Sinn reagieren, soll erst später berichtet werden.

Experimentelles.

Bei den Versuchen, die Herr Dr. Otto Uhl ausführte, wurde die aus dem Aufsatz von M. Krüger schon bekannte Anordnung innegehalten. Es wurde also das Kaliumsalz der Ketonsäure in der Konzentration 1,5 Tl. Salz auf 1 Tl. Wasser, resp. das Gemisch desselben mit dem fettsauren Salz in den positiven Polraum meines Elektrolysenapparates (Ber. d. d. chem. Ges. 27. 464. E. Z. 1. 12) gebracht, während im negativen Polraum eine Lösung von Kaliumkarhonat angewendet wurde. In dieselbe wird während der Elektrolyse fortwährend Kohlensäure eingeleitet, um das am negativen Pol entstehende Kaliumhydroxyd in das ursprüngliche Kaliumkarbonat überzuführen. Dies hat hauptsächlich den Zweck, die Pergamentwand vor der zerstörenden Einwirkung des Kaliumhydroxydes zu schützen. Die während der Elektrolyse am positiven Pol entwickelten Gase wurden auch hier in bekannter Weise fortlaufend untersucht, da ihre Zusammensetzung wichtige Schlüsse über den elektrolytischen Vorgang zu ziehen gestattet. Die benetzte Oberfläche der positiven Elektrode aus 1 mm starken Platindraht betrug $^1/_2$ qcm, es bedeuten also die angegebenen Stromstärken gleichzeitig die Stromdichte pro $^1/_2$ qcm.

Bevor in die Schilderung der Versuche eingegangen werden soll, ware noch ein Wort über die Darstellung der Elektrolysensubstanzen zu sagen.

Die Brenztraubensäure lässt sich bekanntlieh sehr einfach (Erlenmeyer, Berichte d. d. chem. Ges. 14. 321) durch trockne Destillation eines Gemisches von Weinsäure mit Kaliumbisulfat gewinnen. Das dabei erhaltene Destillat ist unrein und enthält vor allen Dingen grosse Mengen schwefliger Säure, sodass es nicht sofort zur Bereitung des Kaliumsalzes zu verwenden ist. Die Säure durch Fraktionierung so zu reinigen, dass sie allen Anforderungen für die Elektrolyse entspricht, gelingt nicht; abgesehen davon, dass die Ausbeute wegen der dabei stattfindenden Zersetzung sehr verschlechtert wird, lässt sich die schweflige Säure nie ganz entfernen. Um nun vor allem eine von Schwefeldioxyd freie Brenztraubensäure zu erhalten, wurde die Destillation der Rohsäure im Vakuum versucht. Dies führte in der That zum Ziele. Bei Verminderung des Druckes entweicht unter starker Blasenbildung zuerst die schweflige Säure, dann geht bei geringem Erwärmen das beigemengte Wasser über und schliesslich destilliert unter dem Drucke von 12 mm bei einer Temperatur von 61° die Brenztraubensäure als farblose Flüssigkeit ab. Nach nochmaliger Fraktionierung ist die Säure vollkommen rein, besitzt den reinen Essigsäuregeruch und enthalt vor allen Dingen nicht die Spur Schwefeldioxyd. Aus 150 g Weinsäure wurden so stets 50 g reiner Brenztraubensäure erhalten. Das Kaliumsalz derselben wurde in folgender Weise dargestellt. 35 g Brenztraubensäure wurden mit 17 ccm Wasser versetzt und in diese Mischung, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt unter gelindem Erwärmen im Wasserbade, allmählich die berechnete Menge (40 g) Kaliumbikarbonat eingetragen, bis die Lösung eben alkalisch reagierte. Beim Erkalten erstarrte dieselbe zu einem weissen Krystallbrei. Durch Einstellen in Eis wurde die Ausscheidung des Kaliumsalzes noch weiter befördert. Dasselbe wurde sodann von der Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol

gedeckt und hierauf zum Trocknen auf Thonteller gegeben. Aus der Mutterlauge konnte noch der grösste Teil des brenztraubensauren Salzes durch Zugabe einer genügenden Menge 92 %igen Alkohols und Abkühlen auf 0° abgeschieden werden. Das auf diese Weise erhaltene Kalisalz bildet so prachtvolle, blätterige, blendend weisse Krystalle oder auch verfilzte Nadeln und war, wie folgende Analyse beweist, vollständig rein.

0,5367 g des Salzes mit Schwefelsäure in der Platinschale abgeraucht, lieferten 0,3795 g Kaliumsulfat.

Gefunden 30,93 % Ka. Berechnet 30,95 % Ka.

Es sei noch bemerkt, dass bei zu starker Erhitzung während der Neutralisation und bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumbikarbonat nur die gummiartige Modifikation des Kaliumsalzes entsteht, die zur Elektrolyse nicht zu brauchen ist.

Das lävulinsaure Kalium wurde nicht in krystallisierter Form erhalten, sondern einfach durch Neutralisation von reiner krystallisierter Lävulinsäure mit Kalumbikarbonat unter Zugabe der nötigen Menge Wasser in der für die Elektrolyse geeigneten Konzentration 1,5 Tl. Salz auf 1 Tl. Wasser dargestellt.

Auch das essigsaure Kalium wurde durch Neutralisieren von reinem Eisessig mit einer Kaliumkarbonatlösung gewonnen, da sich herausgestellt hatte, dass das käufliche Acetat unter Umständen nicht unbedenkliche Mengen anorganischer Salze wie Sulfat und Chlorid enthält.

Elektrolyse von brenztraubensaurem Kalium.

Anodenraum: 60 g brenztraubensaures Kalium gelöst in 40 ccm Wasser.

Die Stromstärke betrug 1,5 Amp., die Spannung 17 Volt.

Die während der Elektrolyse durchgeführten Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

1. CO_2 =	98,0 %	2. CO_2 =	98,0 %
O =	0,4 %	O =	0,6 %
CO =	0,0 %	CO =	0,0 %
Gasrest =	1,6 %	Gasrest =	1,4 %
3. CO_2 =	98,4 %	4. CO_2 =	98,6 %
O =	0,2 %	O =	0,4 %
CO =	0,0 %	CO =	0,0 %
Gasrest =	1,4 %	Gasrest =	1,0 %

Wie aus diesen Gasanalysen zu ersehen, bleibt die Zusammensetzung der Gase im Grossen und Ganzen während der Elektrolyse gleich, so dass also auch der Elektrolysenverlauf ein ziemlich gleichmässiger sein dürfte. Kohlenoxyd war durchwegs nicht nachzuweisen.

Die am positiven Pol frei werdenden Gase wurden durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geschickt, um mitgerissene flüchtige Bestandteile zurückzuhalten. Der Elektrolyt reagierte nach kurzer Zeit sauer und nahm allmählich eine gelbgrünliche Färbung an, auch das Waschwasser zeigte einen Stich ins Grünliche. Die Elektrolyse wurde unter öfterem Neutralisieren mit Kaliumkarbonat 10 Stunden lang fortgesetzt und dann unterbrochen.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Zuerst wurde der saure Elektrolyt genau neutralisiert und aus demselben sodann die flüchtigen Produkte mit einem grösseren Teil des Wassers abdestilliert. Ebenso wurde mit dem in der Vorlage befindlichen Waschwasser verfahren. Die dabei erhaltenen stark grün gefärbten Destillate wurden nun unter Zusatz von Kochsalz wiederholt fraktioniert, wobei das Auftreten grüner Dämpfe im Kühlrohr konstatiert werden konnte. Die unter dem Siedepunkte des Wassers übergegangenen Anteile, welche die unverkennbaren Eigenschaften des Diacetyls (Farbe, Geruch) besassen, wurden zur vollständigen Trocknung mit geschmolzenem Calciumchlorid versetzt und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Um nicht zuviel von dem infolge seiner Flüchtigkeit ziemlich verringerten Material zu verlieren, wurde eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff ausgeführt. Dieselbe ergab einen Siedepunkt von 86—87°, so dass das Diacetyl sicher nachgewiesen ist. Eine Analyse dieses Körpers konnte leider nicht nachgewiesen werden, da durch einen Unfall die Hauptmenge der Substanz verloren ging. An deren Stelle wurde mit dem verbliebenen Reste die sehr charakteristische Reaktion des Diacetyls, Ueberführung in p Xylochinon ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Oel am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge gekocht, wobei momentan Dunkelfärbung eintrat. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahiert, und der ätherische Auszug der Verdunstung überlassen. Es blieben hierbei gelbe Nädelchen zurück, welche den charakteristischen Geruch des p Xylochinons besassen. Die Menge des reinen Diacetyls aus zwei derartigen Elektrolysen mag höchstens 2 ccm betragen haben, somit verlief die Elektrolyse nur zum geringen Teil im synthetischen Sinne. Die Hauptreaktion war also eine Oxydation des elektrolytischen Restes CH_3—CO— der Brenztraubensäure zu Essigsäure. Um diese Essig-

säure nachzuweisen, konnte nun nicht, wie man dies gewöhnlich ausführt, der Elektrolyt nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure der teilweisen Destillation unterworfen werden, weil dadurch die Brenztraubensäure unter Bildung von Essigsäure zersetzt wird. Es musste also ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Eine neue Elektrolyse wurde unter den nämlichen Bedingungen wie vorher angestellt mit dem einzigen Unterschied, dafs in diesem Fall nicht neutralisiert wurde, sondern der Elektrolyt sich selbst überlassen blieb. Einige Gasanalysen zeigten dasselbe Bild wie vorher, und so schien also die saure Reaktion des Elektrolyten keinen nennenswerten Einfluss auf den Gang der Elektrolyse zu haben.

Die Gasanalysen sind die folgenden:

1. CO_2	= 97,4 %	2. CO_2	= 98,0 %
O	= 0,8 %	O	= 0,2 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 1,8 %	Gasrest	= 1,4 %
3. CO_2	= 98,0 %	4. CO_2	= 99,0 %
O	= 0,4 %	O	= 0,2 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 1,6 %	Gasrest	= 0,8 %

Der nach längerer Elektrolyse erhaltene stark saure Elektrolyt wurde zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung, welche die Hauptmenge der freien Säuren enthielt, wurden dieselben wieder durch Schütteln mit Wasser entzogen. Wie eine Prüfung ergab, enthalt diese Lösung Brenztraubensäure. Sie wurde daher mit Phenylhydrazin versetzt, das ausgeschiedene Hydrazon abfiltriert und nun das Filtrat längere Zeit am Rückflusskühler mit Calciumkarbonat gekocht. Nach dem Abfiltrieren von dem unverbrauchten Karbonat und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad wurde eine ziemliche Menge eines schönen weissen Calciumsalzes erhalten. Dasselbe zeigte alle Reaktionen eines essigsauren Salzes, so entstand beim Erhitzen mit arseniger Säure Kakodyloxyd und beim Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol der charakteristische Geruch des Essigsäureäthylesters. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Destillation eines Teiles des Calciumsalzes mit syrupöser Phosphorsäure wurde eine Saure mit allen Eigenschaften der Essigsäure erhalten, bei der Siedepunktsbestimmung zeigte sie allerdings nur einen Siedepunkt von 105—108°, was aber von einem geringen Wassergehalt herrührt. Zum Ueberfluss wurde noch aus dem Rest des Calciumsalzes das Silbersalz durch Fällen mit Silbernitratlösung hergestellt, dasselbe bildete nach dem Umkrystallisieren schöne glänzende Nadeln und ergab bei der Silberbestimmung richtige Zahlen.

0,1529 g des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,0986 g Silber.

Gefunden 64,54 % Ag, berechnet 64,67 % Ag.

Die Menge der Essigsäure war ziemlich bedeutend, andere Produkte ausser dieser und dem Diacetyl konnten nicht aufgefunden werden, es ist also der in der Einleitung erörterte Elektrolysenverlauf damit vollständig bewiesen.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium.

Anodenraum: 30 g brenztraubensaures Kalium gelöst in 20 ccm Wasser und 118 g Kaliumacetatlösung (1,5 : 1). Molekulares Mischungsverhältnis beider Salze 1 : 3.

Die Elektrolyse wurde mit einer Stromstärke von 1,5 und dann von 2 Amp. durchgeführt, wobei die Spannung 17—18 Volt betrug.

Die am positiven Pol entwickelten Gase hatten folgende Zusammensetzung:

1. CO_2	= 68,4 %	2. CO_2	= 75,8 %
O	= 0,2 %	O	= 0,4 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,8 %
Gasrest	= 31,4 %	Gasrest	= 23,8 %
3. CO_2	= 76,6 %	4. CO_2	= 78,0 %
O	= 0,0 %	O	= 0,2 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 23,4 %	Gasrest	= 21,8 %

Der Gasrest besteht wesentlich aus Aethan. Aus diesen Gasanalysen folgt, dass im Anfang fast nur essigsaures Kalium zersetzt wird (denn 31,4 ccm Aethan entsprechen 62,8 % CO_2), während erst nach längerer Zeit, wenn sich das Verhältnis der beiden Salze etwas verschoben hat, auch das brenztraubensaure Kalium sich mehr und mehr beteiligt. So lässt die Gasanalyse 4. erkennen, dass 21,8·2 = 43,6 ccm CO_2 aus der gewöhnlichen Elektrolyse des essigsauren Kaliums stammen, während 78,0—43,6 = 34,4 ccm CO_2 gemeinsam vom essigsauren und brenztraubensauren Kalium, wobei die gewünschte Synthese statthat, geliefert werden. Wie bei den vorherigen Elektrolysen ist auch hier kein Kohlenoxyd entstanden. Der Elektrolyt bleibt in diesem Falle lange Zeit neutral, erst nach Verlauf einiger Stunden tritt eine geringe saure Reaktion auf. Dies beweist, dass die Bildung von Essigsäure aus dem elektrolytischen Rest der Brenztraubensäure durch die Gegenwart des essigsauren Kaliums verhindert wird, so dass

hauptsächlich die synthetischen Reaktionen erfolgen. Die Elektrolyse wurde unterbrochen, als stärkere Rotfärbung und Bildung harziger Produkte eine tiefergreifende Zersetzung des Elektrolyten anzeigte.

Um mit den Gasen entweichendes Aceton aufzufangen, war an das Gasableitungsrohr ein in Eis gestelltes U-Rohr und eine mit Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen. Im U-Rohr fand sich nach Beendigung der Elektrolyse eine leicht bewegliche, angenehm geistig riechende Flüssigkeit in der Menge von 1 ccm vor.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt. Zuerst wurde der mit Kaliumbikarbonat neutralisierte positive Elektrolyt sowie der Inhalt der Vorlage teilweise abdestilliert, um das Aceton und andere flüchtige Produkte zu erhalten. Beide Destillate wurden mit der im U-Rohr enthaltenen Flüssigkeit vereinigt und hierauf mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Unter starker Erwärmung ging der grösste Teil in Lösung, nur eine geringe Oelschicht blieb auf der Oberfläche zurück. Dieselbe konnte der Natur der Sache nach nur Essigsäuremethylester sein, welcher, wie **Kolbe** nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse von essigsaurem Kalium in geringer Menge entsteht. Bei der Prüfung liess sich in der That in dem Oel Essigsäure konstatieren. Die in die Bisulfitlösung übergegangenen Anteile des flüchtigen Elektrolysenproduktes wurden mit einem geringen Ueberschuss von Soda freigemacht und dann abdestilliert. Es ging eine klare, von etwas Diacetyl grünlich gefärbte Flüssigkeit über, die nochmals fraktioniert eine Hauptfraktion zwischen 58—60° lieferte. Schon dieser Siedepunkt beweist die Anwesenheit von Aceton. Dass dasselbe in Wirklichkeit vorliegt, wurde durch eine Reihe von Reaktionen noch sicher festgestellt. So entstand mit Ammoniak- und Jodlösung ein starker Niederschlag von Jodoform; ferner gelang die Reaktion mit Nitroprussidnatrium und die Quecksilberoxydreaktion von **Reynolds**, und in überaus prächtiger Weise trat die Bildung von Indigo mit o-Nitrobenzaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge ein. Zuletzt wurde noch das Bromphenylhydrazon dargestellt, dasselbe schmolz übereinstimmend mit **Neufeld** bei 93°.

Ueber die Ausbeute an Aceton lässt sich nicht viel sagen, schon deswegen, weil infolge der Flüchtigkeit dieses Körpers bei den verschiedenen Destillationsoperationen grössere Verluste nicht zu vermeiden waren. Doch dürfte die elektrosynthetische Reaktion in ziemlich guter Weise vor sich gehen.

Um einen weiteren Einblick in die hier stattfindende Reaktion zu gewinnen, wurden noch eine Reihe von Elektrolysen durchgeführt, bei denen der Zusatz des essigsauren Kaliums variiert wurde. So wurde einmal nur die einfache molekulare Menge, das andere Mal die doppelte Menge von essigsaurem Kalium angewandt. Diese Versuche ergaben alle weniger Aceton, dafür aber mehr Diacetyl, auch trat die saure Reaktion des Elektrolyten viel rascher ein; ein Vorteil war also nicht vorhanden. Grössere Mengen Kaliumacetats als die dreifach molekulare anzuwenden, erschien überflüssig, da sich schon bei dem Verhältnis 1 : 3 zeigte, dass im Anfang der Elektrolyse wesentlich nur essigsaures Kalium zersetzt wird.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium.

Anodenraum: 30 g brenztraubensaures Kalium gelöst in 20 ccm Wasser und 90 g buttersaures Kalium gelöst in 60 ccm Wasser. Molekulares Verhältnis 1 : 3.

Die Stromstärke, die anfangs 1,5 Amp. betrug, wurde nach einiger Zeit auf 2,0 und dann 2,5 Amp. erhöht, weil sich zeigte, dass die Reaktion hiebei günstiger verläuft. Die während der Elektrolyse ausgeführten Gasanalysen waren die folgenden:

1. CO_2	= 89,2 %	2. CO_2	= 88,8 %
O	= 0,8 %	O	= 1,2 %
CO	= 1,8 %	CO	= 1,0 %
Gasrest	= 8,2 %	Gasrest	= 9,0 %
3. CO_2	= 88,0 %	4. CO_2	= 81,4 %
O	= 0,6 %	O	= 0,6 %
CO	= 1,0 %	CO	= 1,4 %
Gasrest	= 10,4 %	Gasrest	= 16,6 %.

Der Gasrest besteht wesentlich aus Propylen.

Nach etwa 1/2 stündiger Elektrolyse war die Bildung einer Oelschicht auf dem positiven Elektrolyten bemerkbar, dieselbe wuchs stetig an und erfüllte zuletzt fast ein Drittel des Anodenraumes. Auch starke Säurebildung trat ein, deshalb wurde der Elektrolyt öfters neutralisiert.

Die auf der Anodenflüssigkeit schwimmende Oelschicht wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt, letztere mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten desselben hinterbliebene Oel mit dem andern vereinigt. Das so gewonnene gelb gefärbte Produkt war in ziemlicher Menge vorhanden, so dass versucht wurde, das erwartete Keton durch Fraktionierung

daraus zu isolieren. Dies gelang aber nicht, und so wurde denn das Oel zuerst mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, um die vorhandenen Ketone auszuziehen. Dabei blieb eine bedeutende Menge eines Oeles zurück, das stark esterhaften Geruch besass.

Die Bisulfitlösung wurde nun mit Soda übersättigt und der Destillation unterworfen. Im Destillat schied sich neben Wasser ein grün gefärbtes Oel (Diacetyl enthaltend) ab, dasselbe wurde durch Chlorcalcium vom Wasser befreit und dann fraktioniert. Die Hauptmenge siedete bei 99—101°, dem Siedepunkt des Methylpropylketons über und bildete eine leichtbewegliche Flüssigkeit von acetonartigem, angenehm geistigen Geruch. Um eine nochmalige Fraktionierung zum Zwecke der Reinigung und der Analyse des Ketons zu umgehen, wurde nach der v. Baeyer'schen Vorschrift (Ber. d. d. chem. Ges. 27. 1918) das Semikarbazon hergestellt und dasselbe analysiert. Dasselbe bildete weisse, blätterige Kryställchen und zeigte aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 100°, den auch M. Scholtz (Ber. d. d. chem. Ges. 29. 611) für das Methylpropylketonsemicarbazon angibt. Eine Stickstoffanalyse bestätigt weiterhin diesen Befund.

0,1707 g Substanz ergaben mit CuO verbrannt 46,4 ccm N bei 716 mm Barometerstand und 18°.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}N_3O_2$
29,59 % N,	29,37 % N.

In dem von der Behandlung des Elektrolysenproduktes mit Besulfit verbliebenem Oel konnten nur Ester resp Kohlenwasserstoffe vorliegen, die bei der Elektrolyse von Buttersäure entstehen. Es wurde dieses Oel zuerst längere Zeit mit stark konzentriertem Kaliumhydroxyd am Rückflusskühler gekocht und dann das Unveränderte von der Kalilösung getrennt. Diese Lösung wurde zuerst teilweise destilliert, um eventuell die bei der Verseifung gebildeten Alkohole zu erhalten und bestimmen zu können, doch gelang dies nicht. Es wurde dann mit Schwefelsäure sauer gemacht und abermals destilliert, um die Fettsäuren überzutreiben. Das Destillat besass den Geruch der Buttersäure, dieselbe wurde ins Bariumsalz übergeführt, und letzteres nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol behandelt, um etwa noch vorhandenes essigsaures Barium zu trennen. Es blieb aber nur ein ganz geringer, nicht weiter zu untersuchender Rückstand. Nun wurde aus dem Bariumsalz wieder die Säure freigemacht und dann ins Calciumsalz umgewandelt; eine kalt gesättigte Lösung desselben trübte sich beim Erwärmen, womit Buttersäure nachgewiesen ist. Das Oel enthielt also, wie vorauszusehen war, einen Ester der Buttersäure, höchst wahrscheinlich den Buttersäurepropylester, der sich bei der Elektrolyse von buttersaurem Kalium in geringer Menge bildet.

Der nicht verseifte Anteil des Oeles hatte starken Petroleumgeruch, er wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei Fraktionen bis 130, 130—140 und 140—170° gebildet wurden. Von der ersten und der letzten Fraktion ausgeführte Elementaranalysen beweisen, dass hier Kohlenwasserstoffe vorliegen. So zeigte die erste Fraktion 83,92 % C und 16,17 % H (Summa 100,09 %), die letzte 84,28 % C und 15,83 % H (Summa 100,11 %). Die ersteren Zahlen entsprechen sehr genau einem Hexan (C = 83,72 %, H = 16,28 %) die letzteren einem Dekan (C = 84,5 %, H = 15,49 %). Die Bildung des Hexans, das übrigens in ziemlicher Menge vorlag, erklärt sich sehr einfach aus der Elektrolyse des buttersauren Kaliums, das Dekan dagegen muss einer in der angewandten Buttersäure vorhandenen Beimengung von Kapronsäure seine Entstehung verdanken. Eine diesbezügliche Untersuchung stellte in der That die Anwesenheit von Kapronsäure in der reinen zur Darstellung des buttersauren Kaliums verwendeten Buttersäure fest.

Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum: 26,5 g lävulinsaures Kalium gelöst in 18 g Wasser.

Die Stromstärke betrug 2 Amp., die Spannung 20 Volt.

Die am positiven Pol auftretenden Gase hatten folgende Zusammensetzung:

1. CO_2	= 85,4 %	2. CO_2	= 85,5 %
O	= 0,4 %	O	= 0,5 %
CO	= 10,4 %	CO	= 10,8 %
Gasrest	= 3,8 %	Gasrest	= 3,2 %
3. CO_2	= 86,2 %	4. CO_2	= 86,8 %
O	= 0,4 %	O	= 0,2 %
CO	= 10,6 %	CO	= 11,0 %
Gasrest	= 2,8 %	Gasrest	= 2,0 %

Gegenüber der Elektrolyse des brenztraubensauren Kaliums ist hier das Auftreten von grösseren Mengen Kohlenoxyd unter den Gasen zu konstatieren.

Im Verlauf der Elektrolyse traten ziemlich grosse Mengen eines auf dem Elektrolyten schwimmenden Oeles auf, der Elektrolyt nahm bald stark saure Reaktion an, weshalb er von Zeit zu Zeit neutralisiert wurde.

Der Elektrolyt sowohl, als auch das zum Waschen der Gase verwendete Wasser,

besassen einen aldehydahnlichen, stark zu Thranen reizenden, stechenden Geruch, wie er dem Akrolein zukommt. Die Prufung auf diesen Aldehyd aber hatte einen negativen Erfolg, es trat weder die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure noch mit ammoniakalischer Silberlösung ein. Ebensowenig konnte durch Oxydation mit Silberoxyd akrylsaures Silber erhalten werden, so dass, wenn Akrolein entstanden ist, dasselbe nur in sehr geringer Menge vorliegen dürfte. Ueberdies ist die Bildung des Akroleïns bei der Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium auf einfache Weise nicht zu erklären.

Die vom Elektrolyten abgehobene Oelschicht besass noch geringe saure Reaktion, sie wurde daher mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbikarbonat geschüttelt und dann mit Natriumbisulfitlösung versetzt. Dabei erstarrte fast momentan der Inhalt des Kölbchens unter starker Erwärmung zu einer kleisterartigen weissen Masse. Dieselbe wurde zuerst mit Aether verrührt, um Beimengungen, die nicht mit dem Bisulfit reagierten, zu entfernen, dann in Wasser gelöst, nochmals ausgeäthert, und hierauf mit einem kleinen Ueberschuss von Sodalösung versetzt. Zur völligen Zersetzung der Bisulfitverbindung wurde die Lösung einige Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit Aether ausgezogen; die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Verdunsten einen gelblich gefarbten Krystallkuchen, der schon bei Handwärme schmolz, beim Einstellen in Eis aber wieder fest wurde. Mit Petrolather liess sich die Substanz leicht umkrystallisieren und wurde so in Form prachtvoll glänzender, farbloser Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 43—44° zeigten. Dieser Schmelzpunkt kommt dem erwarteten 2. 7—Oktandion von Marshall und Perkin (Journ. of the Chem. Soc. 56. 224) zu, auch die Analyse ergab gut stimmende Zahlen.

0,2531 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6208 g CO_2 und 0,2259 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $CH_3\,CO\,(CH_2)_4\,CO\,CH_3$
67,52 % C	67,60 % C
9,92 % H	9,86 % H.

Von diesem Diketon wurde das Semicarbazon, das bisher nicht beschrieben ist, hergestellt. Dasselbe stellt eine feinkörnige Masse vor, welche in den gewöhnlichen Mitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Wasser so gut wie unloslich ist und nur von heissem Wasser in geringem Masse aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 223°. Die Analyse beweist, dass 2 Semicarbazidmoleküle mit einem Molekul des Diketons reagierten.

0,2072 g lieferten bei der Verbrennung mit CuO 62,6 ccm N bei 723 mm Barometerstand und 19°.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_6O_2$
33,19 % N	32,8 % N.

Das 2. 7—Oktandion ist das einzige in Wasser unlösliche Produkt bei der Elektrolyse des lävulinsauren Kaliums, denn weder in den Petroläthermutterlaugen, noch in dem Aetherauszug der Bisulfitverbindung konnte irgend ein anderer Körper nachgewiesen werden. Das Diketon entsteht in so reichlicher Menge, etwa 50 % der theoretischen Ausbeute, dass die Elektrolyse die bequemste Darstellungsweise für dasselbe darstellt. In einem solchen Fall ist es aber nicht nötig erst die Bisulfitverbindung derselben herzustellen, was immer mit Verlusten verknüpft ist, man kann vielmehr einfach das vom Elektrolyten abgehobene Oel am Ruckflusskühler mit Petroläther auskochen und erhalt beim Verdunsten desselben das Diketon sofort in schön krystallisiertem Zustande.

Der Elektrolyt selbst wurde noch auf etwa entstandene Fettsäuren geprüft. Zu diesem Zweck wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Flussigkeit unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers abdestilliert. Das Destillat besass stark saure Reaktion und den Geruch der Essigsäure. Durch Kochen desselben mit Calciumkarbonat wurde das Calciumsalz hergestellt und damit einige Reaktionen auf Essigsäure, die hier in erster Linie in Betracht kommt, ausgeführt. Durch die Kakodylreaktion und die Bildung von Essigsäureäthylester wurde die Gegenwart von Essigsäure zweifelsohne nachgewiesen. Auch kleine Mengen von Ameisensaure konnten durch Quecksilberchlorid aufgefunden werden.

Elektrolyse eines Gemisches von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium.

Anodenraum: 26 g lavulinsaures Kalium und 49,6 g essigsaures Kalium in der Konzentration 1,5 : 1. Molekulares Mischungsverhaltnis 1 : 3.

Die Elektrolyse wurde mit einem Strom von 1,5—2,0 Amp. bei 16 Volt Spannung durchgeführt.

Die Gasanalysen sind die folgenden:

1.		2.	
CO_2	= 73,2 %	CO_2	= 70,0 %
O	= 0,4 %	O	= 0,2 %
CO	= 3,0 %	CO	= 4,6 %
Gasrest	= 23,4 %	Gasrest	= 25,2 %

3. $CO_2 = 71{,}3\ \%$
$O = 0{,}5\ \%$
$CO = 1{,}8\ \%$
Gasrest $= 25{,}4\ \%$

Die Reaktion des Elektrolyten war während der ganzen Dauer der Elektrolyse neutral oder schwach alkalisch, es besteht also auch hier derselbe Gegensatz wie bei der Elektrolyse unter Verwendung von brenztraubensaurem Kalium. Nach etwa einstündiger Elektrolyse war die Bildung einer bräunlich gefärbten Oelschicht bemerkbar, die im weitern Verlaufe stetig anwuchs.

In dem Oel konnte nur das erwartete Methylpropylketon neben Oktandion vorliegen. Um beide von einander zu trennen, wurde das Oel der Destillation unterworfen und das bis 130° übergehende aufgefangen, während die höher siedenden Teile im Destillationskolben belassen wurden. Die Fraktion bis 130° stellte ein farbloses Oel dar; dasselbe wurde zuerst mit Bisulfitlösung geschüttelt, wobei ein Brei schöner Kryställchen entstand, die abgesaugt und zur Entfernung etwa noch vorhandener Verunreinigungen auf Thonteller aufgestrichen wurden. Aus dieser Bisulfitverbindung wurde in bekannter Weise das freie Keton abgeschieden, dasselbe siedete nach dem Trocknen mit Calciumchlorid fast vollständig zwischen 99—102° über und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem schon aus brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium erhaltenen Methylpropylketon. Zur Analyse wurde wieder das Semicarbazon hergestellt; es besass gleichfalls den Schmelzpunkt 100°. 0,1887 g Substanz lieferten 49,8 ccm N bei 718 mm und 19°.

Gefunden 29,57 % N Berechnet 29,37 % N.

Der nicht mit Bisulfit in Reaktion getretene Anteil der Fraktion bis 130° war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so dass die Untersuchung desselben unterlassen wurde.

Der bei der Destillation des Oeles im Kolben zurückgebliebene schmierige Teil wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Das dabei resultierende Oel ergab mit Bisulfitlösung versetzt dieselbe kleisterartige Substanz, die bei der Behandlung des Oktandions entsteht. Aus derselben konnte in bekannter Weise das krystallisierte 2. 7 Oktandion vom Schmelzpunkt 43—44° erhalten werden.

Ueber die Menge des Methylpropylketons wäre noch anzugeben, dass dieselbe zwar wesentlich grosser ist als bei der Elektrolyse von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium, aber doch in bescheidenen Mengen bleibt.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum: 1. Eine Lösung von 26 g brenztraubensaurem Kalium und 31 g lävulinsaurem Kalium, Konzentration 1,5 : 1, Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 1.

2. Eine Lösung von 35 g brenztraubensaurem Kalium und 33 g lävulinsaurem Kalium, Konzentration 1,5 : 1, Molekulares Mischungsverhältnis 1 : $^3/_4$.

Die Stromstärke betrug bei diesen Elektrolysen 2=2,5 Amp.

Im ersten Fall wurden folgende Gasanalysen erhalten:

	1.		2.
CO_2	97,0 %	CO_2	96,4 %
O	0,2 %	O	0,2 %
CO	1,2 %	CO	1,4 %
Gasrest	1,6 %	Gasrest	2,0 %

3. $CO_2 = 86{,}8\ \%$
$O = 0{,}4\ \%$
$CO = 5{,}2\ \%$
Gasrest $= 7{,}6\ \%$

im zweiten Fall dagegen folgende:

	1.		2.
CO_2	95,6 %	CO_2	91,6 %
O	0,4 %	O	0,4 %
CO	2,0 %	CO	4,2 %
Gasrest	2,0 %	Gasrest	3,8 %

3. $CO_2 = 87{,}6\ \%$
$O = 0{,}6\ \%$
$CO = 7{,}4\ \%$
Gasrest $= 4{,}4\ \%$

Der Elektrolyt reagierte bei diesen Versuchen bald sauer und wurde daher öfters neutralisiert. Erst nach längerer Zeit trat die Bildung einer Oelschicht auf dem positiven Elektrolyten ein, ihre Menge war auch nach längerer Elektrolysendauer nur gering.

Nach beendigter Elektrolyse wurde der positive Elektrolyt neutralisiert und dann mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurden mit Bisulfitlösung die Ketone ausgezogen, geringe Verunreinigungen blieben im Aether zurück. Die aus der Bisulfitlösung mit Soda freigemachten Ketone wurden wieder mit Aether extrahiert, der Aether verdunsten lassen und der ölige Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es konnte hiebei ein von Diacetyl grünlich gefärbter Vorlauf, dann eine Fraktion von 183—190° und ein im Kolben verbleibender schmieriger Rest gewonnen werden. Letzterer bestand, wie nach dem Behandeln mit Petroläther durch den Schmelzpunkt 44° festgestellt werden konnte, zum grössten Teil aus 2.7—Oktandion.

In der Fraktion 183—190° musste das bei der Elektrolyse erwartete Acetonylaceton vorliegen. Da seine Menge zu gering war,

um es reinigen und dann analysieren zu können, wurde ein charakteristisches Produkt darzustellen versucht. Eine Menge von $^1/_2$ g wurde mit 2,5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 schwach erwärmt. Hiebei trat unerwünschter Weise eine so lebhafte von Aufschäumen begleitete Reaktion ein, dass ein Teil der Flüssigkeit verloren ging. Trotzdem liessen sich aus dem im Kolben verbliebenen Rest durch Ausschütteln mit Benzol und Verdunsten desselben einige Kryställchen erhalten, mit denen eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt werden konnte. Es ergab sich ein Schmelzpunkt von 128°, wie ihn Angeli für das Produkt aus Acetonylaceton und Salpetersäure von der Formel $C_6H_4N_2O_3$ angibt, so dass die Anwesenheit dieses Diketons sicherlich erwiesen sein dürfte.

ÜBER ELEKTROLYSE OHNE ELEKTRODEN.

(Erwiderung auf die Kritik von Herrn Albrecht Heil.)

Von *R. v. Heuser.*

In Heft 5 (1900) dieser Zeitschrift hat Herr Albr. Heil eine Kritik über den frühern Artikel »Elektrolyse ohne Elektroden« ausgesprochen, welche den Verfasser hiervon zu einigen bezüglichen Aufklärungen veranlasst.

Herr Heil nimmt zunächst zur Verdeutlichung des Satzes über die mutmassliche Lage der gedachten Elektroden eine Vergleichung zu Hilfe, die ich nicht billigen kann. Ich frage, ist es zweckmässig, elektromotorische Kräfte mit magnetischen Erscheinungen zu vergleichen? Ich glaube nein, weil zum Verständnis wesentlich ist, höchstens einen Vorgang in Vergleich zu ziehen, bei welchem kleine Kräfte, entsprechend den elektrischen Spannungen, sich zur Effectivkraft summieren lassen. Dies trifft für magnetische Erscheinungen aber nicht zu.

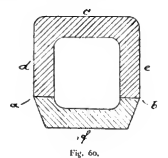


Fig. 60.

Bei seinen Ausführungen bemerkt Herr Heil weiter: „Könnte man die Pole *a, b* vollkommen vereinigen, etwa wie nebenstehend, so wäre die Stelle *a/b* auch neutral, hingegen die grösste Differenz (der magnet. Kraft?) an den Stellen *d, e* zu finden."

Dies heisst mit andern Worten: In einem, in sich geschlossenen Magnetkreise würden sich 2 Stellen *d* und *e* finden, welche der Sitz der magnetischen Kraft wären; die andern Teile des Kreises wären neutral.

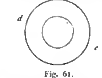


Fig. 61.

Es dürfte wohl sehr schwierig sein, diese beiden ausgezeichneten Orte ausfindig zu machen, und halte ich daher meinerseits lieber noch zur »alten« Auffassung, welche besagt, dass bei geschlossenem, gleichartigem Magnetkreise die magnetische Induktion (oder, was das gleiche ist, die Anzahl Kraftlinien pro cm²) an allen Stellen gleich gross ist, und dass daher überhaupt keine magnetische Influenzwirkung nach aussen auftritt. Verjüngt sich jedoch an einer Stelle der Querschnitt, oder ist die Qualität des Materials geringer, oder ist gar der Querschnitt unterbrochen, so werden dort stets Kraftlinien durch die Luft austreten, deren Existenz dann durch ihre Wirkung auf Eisenteile sichtbar gemacht werden kann.

Diese Richtigstellung der Ansicht von Herrn Heil wurde hier in Hinsicht auf jenen eingeklammerten Satz (Seite 101) eingeschoben, welcher mich überzeugte, dass Herr Heil selbst grösstes Gewicht auf Klarheit und Richtigkeit der Aussage legt.

Nun zur Lösung der Kardinalfrage! Wie verhält es sich mit der Leitung des Elektrolyten?

Betrachten wir zu Anfang den denkbar einfachsten Fall einer Elektrolyse. — Glas-

gefäss mit Kochsalzlösung, — Platinelektroden — Zwischen den Elektroden herrsche eine elektromotorische Kraft von $E > 2,02$ Volt. Es erfolgt kontinuierliche Gasabscheidung als sichtbare Wirkung des, den Elektrolyten zersetzenden elektrischen Stromes. Was waren also die Bedingungen für das Zustandekommen eines Stromes im Elektrolyten?

Offenbar: 1. Ein permanenter Spannungsunterschied an den Elektroden in der Höhe, resp. höher als die Zersetzungsspannung des Na Cl.

2. Eine beliebig dissoziierte Lösung des NaCl.

Der Strom ist also die Funktion dieser Faktoren und seine Grösse von diesen abhängig, wenn wir hier den Widerstand der Stromquelle als konstant voraussetzen.

Treten wir nun zu unserm Spezialfall, bei welchem das Besondere ja einfach darin besteht, dass der strömende Elektrolyt in Beziehung zu dem elektromagnetischen Felde, seine elektromotorische Kraft **selbst** erzeugen muss.

Die Entstehung einer elektrischen Spannung nach dem magnetoelektrischen Prinzip setzt nun voraus, dass ein Leiter, — ein thatsächlicher Leiter für den elektr. Strom — das Magnetfeld durchschneidet. Dies trifft für unsern Fall aber noch nicht zu, weil ja der Elektrolyt erst in dem Momente leitend wird, in welchem Ionen gegenseitig nach den Elektroden transportiert werden, d. h. der Elektrolyt schon vom elektrischen Strome durchflossen wird. Da, wie wir oben gesehen haben, der Strom stets erst die Folge der Spannung ist, so wäre, wie ich Herrn **Heil** in vollem Masse beipflichte, eine Elektrolyse auf diese Art und Weise ausgeschlossen.

Wie kann nun unsere »Hohldrahtdynamo« überhaupt in Betrieb gesetzt werden? Die Antwort lautet: Indem wir durch eine Hilfsstromquelle den **Impuls** zur Elektrolyse geben. Zu diesem Behufe lassen wir an den beiden Seiten der Elektrodenkammer, genau, wo der Elektrolyt in den Bereich des Magnetfeldes kommt, zwei Platinstreifen durch die isolierte Wandung ins Innere ragen (parallel den schmalen Wandungen). Die herausragenden Enden werden mit den entsprechenden Polen einer Stromquelle E Volt ($E >$ Zersetzungsspannung) verbunden, nachdem die Elektromagnete erregt sind, und der Elektrolyt in Bewegung; dann werden wir folgendes Spiel beobachten:

Zwischen den Platinstreifen wandern die elektrisch geladenen Ionen nach den, mit entgegengesetzter Ladung versehenen Elektroden, wo je beide Ladungen sich neutralisieren, und wo alsdann unelektrische Atome, resp. Moleküle, zur Abscheidung kommen. Diese wandernden Ionen, die wie ein Band aus unzähligen Fäden den Querschnitt erfüllen, sind somit die Leiter der elektrischen Energie und können daher ohne weiteres mit vielen, feinen Metalldrähten verglichen werden, deren spezifischer Widerstand allerdings sehr viel grösser ist, als der der wirklichen Leiter 1. Klasse. Diese leitenden Flüssigkeitsfäden befolgen nunmehr das magneto-elektrische Induktionsgesetz (vergl. Seite 52 oben), und es treten an den Enden derselben Spannungen von der vorher bestimmbaren Grösse auf. Diese Spannungen gleichen sich in Form eines konstanten elektrischen Stromes aus, welcher nun seinerseits die Leitung der Flüssigkeit aufrecht erhält.

Man möchte also glauben, dass ein Impuls einer schwachen Stromquelle genügte, um die Elektrolyse kontinuierlich weiter zu führen. Dies ist indessen nur scheinbar der Fall; denn unterbrechen wir den Strom der Hilfsstromquelle, so passieren neue Flüssigkeitsfäden den Querschnitt zwischen den Platinelektroden, welchen Fäden aber nunmehr die Eigenschaft als Leiter der Elektrizität nicht mehr zukommt, und daher nicht mehr als Träger von Spannungen funktionieren können. Anders läge der Fall, wenn das Prinzip einer solchen Elektrolyse einen **ruhenden** Elektrolyten zuliesse; dann würde bei einmaliger »Leitendmachung« der Lösung allerdings die Zersetzung kontinuierlich fortschreiten.

Wir benötigen aber, wie wir gesehen haben, also stets eine sogenannte Erregerstromquelle (etwa zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren), ähnlich wie auch Wechselstrom-Generatoren einen separaten Gleichstromkreis zur Erregung ihrer permanenten Magnete besitzen.

Mit diesen Ausführungen hoffe ich den Beweis erbracht zu haben, dass prinzipiell einer unmittelbaren Umformung von mechanischer Arbeit in chemische Energie nichts im Wege steht. Doch wohl ein frommer Wunsch nur wird es bleiben, auch die Schwierigkeiten der praktischen Ausführung zu bewältigen und eine »Hohldrahtdynamo« zu schaffen, die mit ihren Vorzügen wirtschaftlich ebenso günstig arbeitet, wie unsere heutigen Apparate zur technischen Elektrolyse.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank.* (Fortsetzung.)

Es könnte also wohl unter freiwilliger Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur das Potential, steigen und gleichzeitig muss Aether aus der Umgebung zuströmen. Wenn dieses der Fall ist, dass Aether aus der Umgebung zuströmt etc., so kann man ein Metallstück abwechselnd mit der Erde leitend in Verbindung setzen und isolieren, und es müssen in der Ableitung Stromstösse eintreten. Man hätte hier sonach ein perpetuum mobile zweiter Art. Dasselbe beruhte wesentlich auf der Inkompressibilität des Aethers, denn wäre der Aether nicht inkompressibel, so würden sich jene Spannungen unter Auflockerung des Aethers eben ausgleichen. Die zufliessende Aethermenge wird von dem Volum bezw. der verborgenen Kapazität des Körpers bedingt; die Schnelligkeit der Erneuerung von der freien Oberfläche.

Jenes Zuströmen von Aether geschieht durch die Verbindung mit einem andern Metallstück (z. B. Zn mit Cu verbunden) viel schneller; dadurch wird die »innere Spannung« ausgeglichen, und der Druck sucht noch zu steigen mit der Zeit in der ganzen Kombination. Dabei tritt die Veränderung wie beim Gummiball ein: Indem das Zn ein höheres Potential zu erreichen strebt, nimmt die ganze Kombination ein mittleres an.

Ohne die Annahme innerer Spannungen müssten wir schliessen, von unsrem Standpunkt aus, dass sich Zn und Cu auf verschiedenem Potential befunden haben, und es entstünde die Frage, warum und in welchem Betrage ändern sich ihre Potentiale nach Aufhebung der Verbindung mit der Erde; sie hatten ja gleiches Potential, solange sie mit der Erde in leitender Verbindung standen. Aenderten sich die Potentiale noch nach Aufhebung der Verbindung mit der Erde und sollten die neuen Potentiale vollständig ausreichen zur Erklärung des entstehenden mittleren Potentials beim Kontakt, so müsste jedes einen solchen Wert annehmen, dass das beim Kontakt entstehende mittlere Potential aus den angenommenen Potentialen der einzelnen Körper und ihren geometrisch bestimmbaren Kapazitäten sich berechnen lassen müsste. Dies ist der Standpunkt von Exner und scheint der Standpunkt von Heaviside zu sein; eine solche Annahme ist durchaus nicht haltbar; mir scheint sie aber den Standpunkt von Heaviside zu charakterisieren. (Man denke sich nur die Operation durchgeführt: Zn mit Erde, Potential = 0. Aufhebung der Verbindung Potential steigt rapid, die paralys. Schicht aber nähert sich auch so rasch, dass diese Aenderung nach aussen nicht bemerkbar. Mit Cu verbunden: + elektrisch die paralysierende Schicht muss also hängen bleiben, mit der Erde verbunden nun Nullelektrisch. Warum ändert es seinen + elektrischen Zustand nicht von selbst auf Null, wenn es doch von Null in den negativen Zustand übergehen kann?) Ein anderer von Maxwells Ideen über Elektrizität stark beeinflusster Geist, Oliver Lodge, macht ebenfalls neben Heaviside die Bemerkung, dass an der Kontaktstelle zweier Leiter erster Klasse keine Potentialdifferenz vorhanden sein könne. In der That verhält sich der Aether wie eine vollkommene Flüssigkeit, und ist elektrisches Potential weiter nichts als Druck der Flüssigkeit, so kann hiernach keine Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Leitern bestehen. Merkwürdigerweise glaubt jedoch Maxwell selbst an eine solche. Maxwell steht nämlich noch in seinem zuletzt erschienenen Buch über Elektrizität auf dem Standpunkt, dass aus dem im Thermoelement Cu, Zn wirkenden elektromotorischen Kräften auch wirklich auf eine elektromotorische Kraft von Cu zum Zn geschlossen werden müsse, selbst für die Ruhe, wenn kein Strom durch die Kontaktstelle geht. Die weiteren Anschauungen Lodges machen jedoch ausgiebigen Gebrauch von ad hoc erfundenen unbegreifbaren Hypothesen, elektrochemischen Anziehungskräften der Atome zur Elektrizität und anderen. Auch hat er über positive und negative Elektrisierung die merkwürdige Ansicht, sie seien eine scherende Wirkung der E. M. K. auf den Aether. In der Einleitung zu seinem Buche[1]) sagt er sogar, es wären „Bestandteile" des Aethers, „die" Elektrizität eine „Form" des Aethers und schiebt jene etwa unbestimmt klingenden Behauptungen nur auf unsre Unwissenheit über den Bau des Aethers; damit hat jedoch die Sache nichts zu thun. Der andere Teil seiner Aussagen über den Voltaschen Fundamentalversuch, der dahin geht,

[1]) Neueste Anschauungen über Elektr. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1896.

dass man es bei demselben nicht mit einer Verschiedenheit des Potentials, sondern der Ladungen zu thun habe, ist ganz anders zu verstehen, als bei uns. Denn er nimmt trotzdem Potentialsprünge an. Nur verlegt er sie nicht an die Grenze der Metalle, sondern an die Grenze Metall, Luft.

3. Allgemeine Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches.

Im Folgenden betrachten wir nur die allgemeinen Verhältnisse, welche dieses Phänomen darbietet, gehen also auf feinere Beziehungen nicht ein. Dazu knüpfen wir unsere weiteren Betrachtungen an das im Nachfolgenden beschriebene Experiment an. Dieses Experiment hat eine prinzipielle Wichtigkeit schon deswegen, weil man mit und an demselben die in Betracht kommenden Verhältnisse am schönsten schematisch demonstrieren kann. Auch schützen wir uns durch die gegebene Versuchsanordnung, in welcher die beiden verschiedenen Metalle in dauernder leitender Verbindung stehen, vor Missdeutungen, die entstehen könnten durch die Ungewissheit, ob die Metalle vor der Berührung, im getrennten Zustand, eine Potentialdifferenz haben oder nicht, also nach Aufhebung der leitenden Erdverbindung ihr Potential noch ändern oder nicht. Sie können eine Potentialverschiedenheit haben. Von Wichtigkeit für die Deutung ist dies

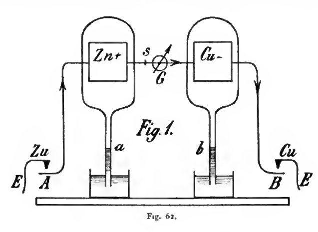


Fig. 62.

weiter nicht mehr, sondern würde nur zur Vervollständigung unseres Wissens nötig sein. Durch jene Versuchsanordnung befreien wir uns auch von den Besonderheiten, die durch die verschiedenen Berührungsweisen entstehen können, bei denen Grösse und Reinheit der zur Berührung kommenden Flächen, die Art der Berührung, ob gleitend, wodurch die paralysierende Schicht weggewischt werden kann, oder senkrecht gegen die Fläche, eine Rolle spielen. Es ist eben hier zu bemerken, dass uns vieles unerforscht erscheint, wo die alte Theorie falsch sah oder überhaupt nichts, weil sie für jene Punkte blind machte.

In der Figur 62, welche die Versuchsanordnung darstellt, sind die Zink- und Kupferstücke mit gaserfüllten Glasröhren umgeben, in denen verdünnte Luft sich befindet und die unten in Quecksilber tauchen.

A und B sind Kontaktstellen, bezw. aus Zn und Cu, G ein Galvanometer. E = Erdleitung.

Nachdem Cu und Zn einzeln mit der Erde in Verbindung gesetzt waren, werden sie durch den Draht s miteinander verbunden, so dass die Berührung beider in dem Punkte s stattfindet, der ausserhalb der Luftthermometer liegt. Links von s bestehen alle Leitungen aus Zn, rechts davon aus Cu. Zn wird positiv, Cu negativ elektrisch. Die Potentiale im Innern beider haben denselben Wert p_m. Verbindet man bei A mit der Erde durch einen Zn-Draht, so erhält die ganze Kombination den Potentialwert O (d. i. eben nach Festsetzung den der Erde), aber es strömte Aether zum Zn, denn in demselben ist die Tendenz vorhanden, ein höheres Potential unter Wärmezufuhr aus der Umgebung, anzunehmen, infolgedessen

muss auch im Innern des Cu das Potential steigen, also Cu wird negativer. Aber ebensowenig als der Druck eines Gases durch Wärmezufuhr steigen kann, solange es mit einem Reservoir konstanten Druckes kommuniziert, so auch hier. Hier aber muss Wärme und auch Aether zugeführt werden, weil der Aether inkompressibel (inexpansibel), während beim Gas blosse Warmezufuhr deswegen genügt, weil es sich expandiert und gleichzeitig verdünnt. Am Schluss hat die ganze Kombination das Potential Null, wie am Anfang.

Verbindet man Cu mit der Erde, so besteht das Bestreben des Kupfers, sich seiner überschüssigen Ladung zu entledigen, solange, bis dieser Tendenz, den Aether hinauszudrangen, infolge der entstehenden Spannungen im Cu und Zn und wegen des konstanten Potentials der Erde ein Ende gemacht wird. Während des ganzen Prozesses und am Schlusse ist wieder das Potential = o. Diese im Cu gelegene Tendenz stammt im Anfangsstadium der Elektrizitätsbewegung von der Spannung in dem das Cu umgebenden Dielektricum, und daher geht die Strömung während dieser Zeit ohne Wärmezufuhr von statten.

Genau so, wie sich ein Gas unter Warmezufuhr ausdehnt, so dass am Ende doch derselbe Druck wie am Anfang vorhanden ist (event. unter Wärmeentziehung bei konstanten Druck sich zusammenzieht), so bleibt auch hier das Potential konstant. Aber die Tendenz, Verschiebung zu erzeugen, wird geändert, je nachdem man bei A oder B berührt.

Die abfliessende Elektrizitätsmenge und zufliessende Wärme pro Stromstoss sind sehr klein. Um daher die Abkühlung sichtbarer zu machen, muss man in der Zeiteinheit sehr viele Stromstösse erfolgen lassen, also sehr schnell hintereinander abwechselnd auf A und B drücken. Die Arbeit durch Niederdrücken hat nichts mit der Leistung in der Stromleitung zu thun, denn die sich ansammelnden und entladenden Elektrizitatsmengen können beliebig gross gemacht werden, die freien Ladungen bei A und B beliebig klein. Letztere erfordern Arbeitsleistung, indem von der potentiellen Energie, die sich durch Niederdrucken in den Federn bei A und B ansammelt, ein Teil zur Ueberwindung der von jenen Ladungen ausgehenden Kräfte gebraucht wird.

Der ganze Vorgang spielt sich so ab, als ob man es mit einer nach s gerichteten Kraftthätigkeit zu thun hätte. Damit ist aber die wesentlichste Bedingung für ein Perpetummobile zweiter Art vorhanden. Die nach dieser Richtung thätige Kraft entspringt nämlich aus der Wärme, wenigstens nach unserer Theorie, was auch durch die sich an den Indexen a und b anzeigenden Bewegungen des Quecksilbers bestätigt wird. Damit ist auch der Widerspruch zwischen der sog. Kontakttheorie und dem Prinzip von der Erhaltung der Energie aufgehoben, denn die durch den Kontakt bis ins Unendliche erzeugbare elektrische Energie entspringt aus der Wärme; aber es wird der Allgemeingiltigkeit des sog. zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie widersprochen.

Den Strom in s können wir wegen seiner Entstehungsweise einen diskontinuierlichen thermoelektrischen Strom nennen. Er entsteht aus dem thermoelektrostatischen Potential. Der gewöhnliche, von Seebeck entdeckte thermoelektrische Strom ist ein kontinuierlicher thermoelektrischer Strom und zu einem solchen kann das thermoelektrostatische Potential innerhalb eines nur aus Leitern erster Klasse bestehenden Kreises gar nicht Veranlassung geben, denn dieses Potential hat in beiden Metallen denselben Wert. Das Potential, welches den Seebeckstrom erzeugt, ist daher der Art nach von ganz anderem Ursprung. Aus diesem und einem später noch anzuführenden anderen Grunde nennen wir es daher thermoelektrokinetisches Potential.

Das Fundamentalexperiment in der Form des bekannten Kondensatorversuchs ausgeführt, bei dem Berührung in einem Punkte zur Hervorrufung beliebig grosser Elektrizitätsmengen genugt, wirkte auf den grossen Denker und Beobachter Volta mit solch imponierender Gewalt, dass er von chemischen Wirkungen hartnäckig nichts wissen wollte. Dies Experiment schien ihm so rein, dass er vielmehr denen keine Beweiskraft zuschrieb, wo chemische Zersetzung auffallig die Wirkung erhöhte. Wir werden beim galvanischen Element sehen, dass die Geschwindigkeit der chemischen Zersetzung thatsächtich eine Rolle spielt. Der Effekt ist aber nicht Null, wenn die Geschwindigkeit der Zersetzung Null ist, also keine chemische Einwirkung vorhanden ist.

Mit einer gerichteten Kraftthätigkeit, wie in s, bei unserem Fundamentalexperiment haben wir es auch in den sich bipolar elektrisch verhaltenden Krystallen zu thun. Daher kommt es, dass sich diese ähnlich wie unsere Kombination Zn, Cu verhalten. Diese Bipolarität ist jedoch schon durch den Bau des Krystallmoleküls bedingt und kommt

unzweifelhaft von der elektrischen Bipolarität der Atome her.

Nullelektrisch (nicht Potential absolut = o) wird die Kombination Zn, Cu, wenn man beide gleichzeitig mit der Erde verbindet, also gleichzeitig bei A und B Kontakt herstellt. Erwärmt man nach Aufhebung der Erdleitung die Kombination, so wird Zn positiv elektrisch werden, weil sein Temperaturkoeffizient grösser als der des Cu, kühlt man ab, so wird es negativ aus demselben Grund.

Beim galvanischen Element erhält man durch abwechselnde Ableitung beider Pole auch Pulsationen, Depolarisation im Innern des Elements nach jeder Berührung vorausgesetzt, und diese können nicht aus chemischen Umwandlungen ihre Energie schöpfen, wenn die E. M. K. des Elements nicht zur Zersetzung des Elektrolyten ausreicht.

Aus jener gerichteten Kraftthätigkeit erklärt sich nun auch die Strömung von Zn zum Cu, wenn beide, nachdem sie ableitend berührt wurden, dann jedes isoliert, hierauf untereinander leitend verbunden werden, auch wenn nach Aufhebung der ableitenden Verbindung in den einzelnen Stücken keine weiteren Potentialänderungen vor sich gehen.

Denn neben dem im Innern konstanten und in beiden zur Berührung kommenden Körpern gleichen Potential bestehen noch Spannungen elektrischer Natur. Daraus geht hervor, dass das Potential allein den elektrischen Zustand nicht charakterisiert. Ebensowenig thut dies die elektrische Intensität allein. Daher kann der elektrische Zustand in einem gegebenen Punkte des Raumes nicht durch die Energie in der Volumeinheit allein bestimmt sein; nämlich nicht durch $\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}$ K allein, wenn $\mathfrak{E}$ = elektrische Intensität im betreffenden Punkte und K die Dielektrizitätskonstante, sondern es müssen eben Potential und Intensität gegeben sein. Jenes ist aber die Voraussetzung des Poyntingschen Theorems, da es nur $\mathfrak{E}$ enthält. Es bezieht sich sonach nur auf Erscheinungen, bei denen $\mathfrak{E}$ sich ändert. Auf Erscheinungen, bei denen die Betrachtung des Potentials als Grösse, die den elektrischen Zustand bestimmt, in den Vordergrund tritt, und die überhaupt nur durch das Potential beschrieben werden können, kann es daher gar nicht angewandt werden.

Auch daraus, dass man die Erfahrung (Faradays Kasten) zu Hilfe nehmen muss, geht hervor, dass der Satz von der in der Volumeinheit enthaltenen Energie K $\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}$ nicht hinreicht zur Herleitung des Satzes, das Potential ist konstant im Innern und an der Oberfläche der Leiter. Erst die Erfahrung lehrt uns, dass im Innern die Variation der Intensität mit dem Orte = o ist; aber nicht, dass es auch der absolute Wert der Intensität wäre. Sogar H. Hertz, der Maxwell zu verbessern suchte, indem er dessen Formeln von jeder theoretischen Herleitung zu befreien, oder, wie er selbst sagte, zu »entkleiden« suchte, glaubte, dass das Potential nicht nötig sei zur erschöpfenden Beschreibung der elektrischen Erscheinungen, denn er selbst hielt die elektrische und magnetische Intensität für dazu ausreichend. Dies ist also nicht wahr. Es können in zwei Punkten des Raumes die Intensitäten gleich sein, ohne dass es die Potentiale sind. Die ponderomotorische Kraftentwicklung wird nur von der Variation der elektrischen Intensität bestimmt, auch für die Berechnung der elektrischen Schwingungen genügt die Intensität allein. Der Satz von der Gleichheit des Potentials an allen Stellen eines Leiters kann aus Coulombs Gesetz mittels der Potentialtheorie nur gefolgert werden durch die Annahme separierter elektrischer Quanta oder elektrischen Teilchen. Dies ist aber eine Hypothese. Dieser Satz kann aber auch, wie erwähnt, ohne Hypothese unter Heranziehung der nicht aus dem Coulombschen Gesetz folgenden Thatsache abgeleitet werden, dass nach Faraday im Innern eines Leiters die ponderomotorische Kraftwirkung = o. Das Coulombsche Gesetz und $\mathfrak{E}$ = o sind vollständig von einander unabhängige Thatsachen. Erst durch die Annahme separiert aufeinander wirkender Quantis von elektrischem Fluidum erhalten sie Zusammenhang. Aber auch durch das Maxwellsche Modell eines elektrisierten Körpers. Bei den elektrostatischen Erscheinungen verhält es sich ähnlich wie bei einem mit einer inkompressiblen Flüssigkeit gefüllten elastischen Ball. Der Druck im Innern der Flüssigkeit und die Spannung in der Hülle stehen auch nicht in einem allgemeinen Abhängigkeitsverhältnis, sondern sie sind eben von den elastischen Eigenschaften und den Dimensionen der Wandung abhängig.

Wenn man einem Körper bei konstantem Potential Elektrizität entzieht, so kann dieses nur geschehen, indem sich seine elektrische Kapazität ändert. Nun entziehen wir aber, so behauptet wurde, unserem Körper (Zn) Elektrizität bei konstantem Potential, ohne eine Aenderung seiner Grössenverhältnisse

wahrzunehmen, von denen ja die elektrische Kapazität eines Körpers im allgemeinen abhängt. Daraus folgt also, dass der Körper eine »verborgene Kapazität« besitzen muss. Diese kann abhängen von Verhältnissen an der Oberfläche und im Innern des Körpers. Den Begriff verborgene Kapazität gebrauchen wir hier in einem ähnlichen Sinne, wie man »verborgene Bewegung« gebraucht, z. B. zur Erklärung der Wärme.

Ein anderer, sehr viel kleinerer Teil der Elektrizität, welche wir dem Körper bei konstantem Potential entziehen können, kann von einer Zuströmung von Aether aus der Umgebung kommen, nach Aufhebung der leitenden Erdverbindung, und dieser Teil hängt ab von der Zeit, die verflossen ist, seitdem die Verbindung aufgehoben wurde.

Aus diesen Einsichten geht schliesslich hervor, dass man nicht sagen sollte, der Voltasche Fundamentalversuch besteht darin, dass durch den Kontakt zweier Metalle diese elektrisch werden, sondern durch den Kontakt innerhalb eines Dielektrikums mit paralysierenden Eigenschaften verändert sich durch die Wirkung ihrer eingeprägten Potentiale der normal-elektrische Zustand der beiden Metalle. (Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DEM VIERTEN INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS.

Erster Sitzungstag.

Präsident: Herr Henri Moissan; Vize-Präsidenten: Herren Baneelin, Besnard, Bothment, Bullier, Carletti, Gall, Guntz, Korda, Liebermann, Lippmann, Peterson, von Grüber; Sekretäre: Herren Lebeau, Minet.

Bericht des Herrn Gin: Nutzbarmachung der treibenden Kräfte in Oesterreich-Ungarn. Industrie des Calcium-Carbids. Ausnutzung der in Oesterreich-Ungarn so zahlreich vorkommenden natürlichen Wassergefälle, wodurch neue elektrochemische Industrien entstanden sind; die in den letzten Jahren ausgebeuteten Wasserkräfte z. B. in Meran an der Etsch, Paternion am Kreuznerbach, Lend Gastein am Teufenbach, Mattrei an der Sill, einem Nebenfluss des Inn (Tyrol), Jaice (Bosnien) an der Pliva, Lob. Kovich (Böhmen) an der Elbe, Kerka (Ungarn) am gleichnamigen Flusse, erreichen 23500 P. S. Die Ausbeute anderer projektierter derartiger Anlagen hinzugerechnet, würde eine Summe von 79500 P. S. ergeben, zu denen man die an der Cetina gewonnenen 6000 P. S. hinzufügen muss.

Herr Gin beschreibt hierauf eingehend jede dieser Anlagen. Eine der wichtigsten ist das Wasserwerk von Meran im österreichischen Tyrol an der Etsch, deren Wassermenge in Meran 7 cbm ungefähr bei Niedrigwasserstand beträgt; bei Hochwasser jedoch beträgt diese das 20fache der Wassermenge bei niedrigem Wasser. Im Mittel beträgt also das Wasserquantum 10—12 cbm. Der Wasserfall hat eine Höhe von ungefähr 90 m. Herr Gin giebt eine Schilderung der hydraulischen und elektrischen Anlagen. Sein Bericht umfasst auch die Fabrikation des Calcium-Carbids. Für das Meraner Werk wird der zur Fabrikation des Calciumoxyds notwendige Kalkstein einem 1000 m hoch gelegenen Steinbruch entnommen, der sich an der Seite eines an das Werk angrenzenden Berges befindet; der Kalkstein ist sehr reiner krystallinischer Marmor.

Die verschiedenen Stadien der Calcium-Carbid-Fabrikation sind bekannt, ebenso die Herstellung des Calcium-Oxyds, die Verarbeitung der Rohmaterialien, die elektrischen Oefen, das Zerstampfen und Verpacken des Carbids.

Beim Carbid-Werke von Paternion beschreibt Herr Gin die Abdammung, den Wasserzufuhrungskanal und das gesamte Werk. Das Maschinenhaus enthält drei Turbinen von 400 P. S., welche bei einer Wasserhöhe von 60 m und einem Wasserverbrauch von 700 l arbeiten.

Das Aluminium- und Carbid-Werk von Lend-Gastein wird getrieben von dem Wasserfall der Gasteiner Ache, der bei einer Höhe von 63 m 4000—5000 P. S. produziert.

Die anderen oben bezeichneten Werke sind in gleicher Weise beschrieben.

Herr Moissan fragt an, wie gross der durch das Zerstampfen des Carbids entstehende Verlust ist? Herr Gin antwortet, dass dieser Verlust im Verhältnis klein ist und noch nicht 5% erreicht. Beim Carbid in Stücken ist er grösser und veränderlich.

H. Houseau fragt an, welches der Einkaufspreis des Calcium-Carbids ist?

Herr Gin: Der Preis des Carbids variiert bei den verschiedenen Werken. In Meran beträgt der Einkaufspreis pro Tonne 210 frcs.

Herr Besnard zählt die verschiedenen Acetylen-Apparate auf, die auf der Ausstellung von 1900 zugelassen worden, teils in der Kl. 27 auf der Invalidenesplanade, teils in Vincennes oder in den verschiedenen fremden Abteilungen. Er teilt diese Apparate in 5 Hauptklassen ein:

1. Transportable Apparate und Handlampen (21 Aussteller).

2. Tropfapparate (9 Aussteller).

3. Apparate, bei denen das Wasser von unten her und durch besondere Abteilungen mit dem Carbid in Berührung kommt (35 Aussteller).

4. Apparate, bei denen das Carbid in das Wasser hineinfällt. Diese teilen sich in 2 Gruppen:

a) Apparate, bei denen körniges Carbid, und

b) Apparate, bei denen das Carbid in Stücken verwendet wird.

5. Apparate für Acetylen-Gas, das in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, oder für komprimiertes Gas und andere. Das Prinzip eines jeden dieser Apparate ist in Kurze geschildert.

Herr Moissan bittet Herrn Besnard, ob er nicht die Freundlichkeit haben möchte, die Prinzipien dieser Apparate zu demonstrieren.

Herr Besnard stellt sich den Mitgliedern der Sektion zur Verfügung, und es wird bestimmt, dass diejenigen, welche sich für diese Fragen besonders interessieren, sich nach Besuch der Ausstellung nach Vincennes begeben.

Herr Lebeau giebt Bericht über die Geschichte der gesättigten Verbindungen von Silicium und Eisen, und beschreibt ein Verfahren, mittels dessen er zwei Verbindungen von krystallisiertem Eisen-Silicat erhält, die er in Varietäten des industriellen Ferrosiliciums wiedergefunden hat.

Zweiter Sitzungstag.

Präsident: Herr Moissan; Vize-Präsident: Herr Bethmont.

Bericht des Herrn Marie: Augenblicklicher Stand der Industrie für organische Praparate, die mittels Elektrolyse hergestellt werden. Die Anwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie ist noch gering; aber es ist vorauszusehen, dass sie bald die Anwendung der gewöhnlichen organischen Chemie bekampfen wird.

Bericht des Herrn A. Mathews: Die Industrie des Calcium-Carbids in Amerika. Herr Mathews schreibt die Entwickelung der Carbid-Industrie in den Vereinigten Staaten dem Patente von Wilson von 1895 zu.

Im Jahre 1897 erreichte die Produktion 1925 t. Seitdem sind keine offiziellen Angaben bekannt gegeben worden.

Das Niagara-Werk (New-York) besitzt 25000 effektive Pferdekrafte, dasjenige von Sault-Sainte-Marie (Michigan) hat 20000 P. S., die zur Verwertung gelangen.

Augenblicklich beträgt die Produktion am Niagara 1000 t pro Monat bei 10000 P. S. Das Werk nimmt einen Raum von 118875 Quadratfuss ein, und besitzt 120 »Horrey«-Glühöfen.

Ein Carbid-Werk besteht in Sainte-Cathérine (Canada), das 1200 t pro Jahr bei 1200 P. S. produziert.

Herr Moissan verwahrt sich über die Darstellung des Aluminiums unter Hinweis auf das Wilsonsche Patent. Er bemerkt, dass er die Darstellung des Calcium-Carbids am 12. Dezember 1892 angezeigt hat, während das erste Patent von Wilson erst am 21. Februar 1893 veröffentlicht worden ist; dass endlich Wilson in diesem ersten Patente, wie er selbst sagt, »nur die praktischen Schwierigkeiten zu überwinden sucht, die im Schmelzofen vorhanden sind, was aber jede Moglichkeit der Carbid-Fabrikation ausschliesst. Herr Moissan liest diesen aus dem Wilsonschen Patente entnommenen Schlussatz vor:

»Ich habe meine Erfindung zur Reduktion anderer Metalle als Aluminium angewandt, und halte dieselbe anwendbar zur Reduktion folgender Metalle: Barium, Calcium, Mangan, Strontium, Magnesium, Titan, Wolfram und Zirkonium.«

Bericht des Herrn Rossell: Die Carbidfabriken in der Schweiz. Das Calciumcarbid hat, als seine Eigenschaften einmal dank der Untersuchungen des Herrn Moissan bekannt waren, eine wahre Umwälzung in diesem Lande hervorgerufen.

Bis zu jener Zeit waren die Fabriken von Neuhausen und Vallorbes die einzigen elektrochemischen in der Schweiz.

Die ersten Versuche zur Herstellung des Carbids sind in dem letzteren Werk gemacht worden, und das Aluminium-Werk von Luterbach ist in ein Carbid-Werk umgewandelt worden.

Herr Rossel beschreibt die z. Z. bestehenden Einrichtungen, besonders das grosse Werk von Neuhausen, la Volta, in Genf, die Fabriken von Langenthal, von la Honza, Hums, Thusis und Vernayez.

Den zur Carbidfabrikation notwendigen Kalk liefert die Schweiz, während die Kohle aus Frankreich und Deutschland importiert wird.

Herr Rossel schliesst seinen Vortrag mit einigen interessanten Bemerkungen über das Vorkommen gewisser gasförmiger Verunreinigungen des Acetylens, besonders des Schwefelwasserstoffes.

Herr Korda hält es für notwendig, auf der Krisis zu beharren, die augenblicklich in der Schweiz vorhanden und nur durch die Ueberproduktion des Carbids entstanden ist.

Herr Moissan bemerkt, dass diese Krisis sich auf andere Länder zu erstrecken droht, da die Produktion des Carbids ungleichförmig sich vermehrt.

Herr Brochet hat bei der Elektrolyse von konzentrierten Lösungen des Natriumhypochlorids erkannt, dass die Hinzufügung von Alkali keinen Einfluss auf die Entwickelung des Prozesses hat, so lange das Hypochlorid im Ueberschuss vorhanden ist. Unter diesen Bedingungen ist die Reduktion vollständig und die Oxydation stellt fast die Hälfte der Theorie vor. Sobald das Hypochlorid sich vermindert, gehen auch Reduktion und Oxydation zurück in dem Masse als Alkali vorhanden ist. Zusammengefasst ist die Grenze dieselbe fur eine Chlorür- und eine Hypochlorid-Lösung bei demselben Alkaligehalt.

Herr Brochet hat bemerkt, dass bei der Elektrolyse der konzentrierten Hypochlorid-Lösungen die zersetzte Menge grösser ist als die theoretische Berechnung ergiebt. Dies rührt daher, dass ein grosser Teil des Hypochlorids sich plötzlich unter dem Einfluss der Säure in der Nahe der Anode zersetzt. Diese Thatsache ist also bedingt durch die Elektrolyse und wird nicht von dem Faradayschen Gesetze beeinflusst. Herr Brochet schlagt den Namen »untergeordnete Reaktionen der Elektrolyse« vor.

Herr Dupont giebt eine sehr interessante Mitteilung über Extraktion und Präparation der verschiedenen Pflanzensäfte durch Elektrolyse.

Herr Commelin beschreibt einen Akkumulator mit komprimiertem Gas.

Herren Guntz, Peyrusson, Korda knüpfen einige Bemerkungen an diese Mitteilung.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Elektrolytisches Ozon. M. G. Fargetti (Nuovo Cimento 1899, 360—365.)

Verfasser veröffentlicht die Resultate einer Reihe von Versuchen, die er angestellt hat, um die bessten Bedingungen für die Darstellung des Ozons auf elektrolytischem Wege festzustellen. Er fand: 1. Das Blei ist das beste Metall für die Elektroden. 2. Die Menge von Ozon, die durch eine Energie- Einheit hervorgebracht wird, ist proportional der Stromdichte an der Anode. 3. Die beste Konzentration für die Schwefelsäure ist 22° B. (spec. Gew. 1,180) 4. Der Sauerstoff enthält dieselhe Menge von Ozon, welche der elektrolytische Apparat bei — 2° oder + 17° hat. 5. Die Einführung von Luft in den Elektrolyten vermehrt den Gehalt an Ozon. Der Verfasser halt es für unmöglich, industriell Ozon auf elektrolytischem Wege zu erlangen, denn eine Pferdestunde ergiebt nur 2,73 g Ozon.

Elektrolytisches Bleichen von Baumwolle. (The Electro-Chemical Review. 1900. 5. 74.)

Die zur Diskussion gestellten Fragen, die an verschiedene Firmen, Chemiker etc. gerichtet wurden, waren: Ist die Anwendung von Bleichflüssigkeit, die elektrolytisch erhalten worden ist, allgemein, und sind die damit erlangten Resultate besser als die mit Bleichpulver und auch billiger? Welcher Apparat ist der beste für die Darstellung der Bleichflüssigkeit?

Die Antworten sind sehr interessant.

Die Haupttypen der Apparate für die Darstellung der Bleichflüssigkeit basieren auf

der Anwendung der Kohle- oder Platiniridium-Elektroden. Die Kohle-Elektroden sind gut und verhältnismässig billig, einzelne haben z. B. 4 Jahre ohne Reparatur ausgehalten.

Andere ziehen Platinelektroden vor, mit denen sie ebenfalls gute Resultate erhalten haben.

Die mit Kohle-Elektroden erhaltene Flüssigkeit muss vor Gebrauch filtriert werden.

Kellners Platinelektroden-Apparat ergiebt mit einer Lösung von 6 kg Salz und 100 l Wasser eine Bleichflüssigkeit, die 1 % wirksames Chlor enthält; der mit Kohle-Elektroden arbeitende Apparat ergiebt nur 0,30 % wirksames Chlor und nutzt also den Strom weniger aus.

Das elektrolytische Chlor oder noch besser Hypochlorit ist teurer als Bleichpulver, aber bedeutend wirksamer.

Die Firma Websky, Hartmann und Wiesen in Schlesien, die Apparate mit Platiniridiumelektroden anwendet, stellte fest, dass die Kosten des elektrolytischen Prozesses auf 4—6 cts. für das kg gebleichtes Garn heruntergedrückt werden konnen und demgemäss geringer sind als die bei Anwendung von Bleichpulver. Ausserdem ist der Prozess vereinfacht: 600 kg Garn werden in ein Fass gebracht, in dem sie gewaschen und gebleicht werden ohne Bewegung.

Das Verfahren ist besonders vorteilhaft für feine Garne und feine baumwollene Gewebe und im allgemeine für bessere Waren vorzuziehen.

Die Tuchwaren werden z. B. unter Druck gekocht und dann in einer einzigen Operation gebleicht, obgleich die benutzte Flüssigkeit ½% weniger Chlor hat als die gewohnlich angewendete.

Ueber die metallische Krystallisation verschiedener Metalle in destilliertem Wasser durch elektrische Wanderung M. Thomas Tomasina (Comptes rendus. 1900. 5. II.)

Die Bildung von Ketten elektrolytischer Niederschläge die Verfasser im vorigen Jahre zuerst beobachtete, war die Bestätigung der elektrischen Wanderung des Kupfers im destillierten Wasser, von einer Elektrode zur andern. Die Versuche wurden mit verschiedenen Flüssigkeiten und verschiedenen Metallen wiederholt.

Die Anordnung des Versuchs ist sehr einfach. Die Elektroden sind zwei Platten des Metalls, dessen Niederschlag man haben will. Sie sind mit einem Kommutator verbunden um schnell die Stromrichtung ändern zu konnen.

Am besten erhält man mit Zinkelektroden eine krystallinische Abscheidung im destillierten Wasser, die sogar dem blossen Auge sichtbar ist. Unter dem Mikroskop sieht man deutlich die metallischen Krystalle des Zinks, die einen sehr lebhaften Glanz haben.

Während der Wanderung des Metalls ist keine sichtbare Gasentwicklung zu bemerken; nach einiger Zeit jedoch oxydieren sich die Metallplatten, die Abscheidung vermehrt sich nicht mehr, und dann erscheint eine Entwicklung von Gasblasen, die von der Kathode ausgeht.

Benutzt man Kupfer als Kathode und Zink als Anode, so erhält man einen Baum von Zinkkrystallen. Aendert man die Stromrichtung, so bildet sich eine schwarze Abscheidung über die des Zinks und dann eine andere von sehr lebhafter roter Farbe, die sich verästelt.

Silber giebt sofort Abscheidungen von Krystallen, die weniger als die des Zinks glänzen. Das Cadmium ergiebt weniger gute Krystalle mit geringem metallischen Glanz.

Wenn man die Entfernung zwischen den Elektroden für einige Zeit vergrossert, sieht man sehr oft sich einen Nebel bilden. Bei Zink und Silber konnte man mit dem Mikroskop in diesem Nebel sehr kleine Krystalle bemerken, deren Struktur nicht erkennbar war, und man konnte feststellen, dass die Ausscheidungen in seinem Innern viel schneller stattfanden.

Im Vaselinol, bei dem man als Elektroden eine Kupferscheibe und einen dicken Draht von demselben Metall benutzte, konnte man nur Nebelläden bemerken, die das Centrum der Scheibe mit dem Draht verbanden.

Das Aluminium giebt keine sichtbare krystallinische Abscheidung, aber es zeigt ein ihm eigenes sehr interessantes Phänomen. Es bildet eine baumartige Abscheidung von Gasblasen, von denen man aber nicht feststellen konnte, ob sie Aluminium in äusserst fein zerteiltem Zustande enthielten.

Vielleicht können diese Untersuchungen neue Beiträge für die Wanderung der Ionen liefern, und vielleicht können sie verschiedene Punkte der Osmosetheorie aufklären.

Bemerkung über die Veröffentlichung von M. Thomas Tommasina: „Ueber die metallische Krystallisation verschiedener Metalle in destilliertem Wasser durch elektrische Wanderung" M. D. Tommasi (Comptes rendus. 1900. 5. II.)

Der Verfasser des vorigen Artikels scheint übersehen zu haben, dass ich schon in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften am 3. April 1882 gezeigt habe, dass verschiedene Metalle krystallisierte Niederschläge liefern könnten, wenn sie bei der Elektrolyse als Anode benutzt werden.

Die beobachteten Resultate waren folgende:

1. In ein U-formiges, mit destilliertem Wasser gefülltes Rohr tauchte man zwei Platinelektroden ein, die mit den Polen zweier Daniell-Elemente verbunden waren. Die Elektroden waren ca. 10 mm von einander entfernt. Selbst nach einiger Zeit zeigte sich keine sichtbare Wirkung. Die freiwerdenden Calorien sind indessen mehr als genügend, um das Wasser zu zersetzen; nämlich: 98 cal $>$ 69 cal.

2. Ersetzt man die positive Elektrode durch einen Silberdraht, so bemerkt man selbst nach 18 Stunden nichts Entfernt man den Draht und bringt in das Gefäss einen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine Trübung von Chlorsilber.

3. Bei einer Batterie von 3 Daniell-Elementen ist die Wirkung besser. Nach 15 Minuten kann

man schon die Auflösung des Silbers feststellen; nach 18 Stunden findet man die Rohre mit einem Gemisch von Silberoxyd und metallischem Silber bedeckt.

4. Ersetzt man die 3 Daniell-Elemente durch 6 Bunsen-Elemente, so wird die Wirkung bedeutend verstärkt.

5. Kupfer liefert ebenfalls eine krystallisierende Abscheidung, wenn man es als Anode anwendet.

6. Gold als Anode angewendet, giebt keine metallische Abscheidung, selbst nicht durch Einwirkung eines Stromes von 8 Bunsen-Elementen.

Elektrische Abscheidung von Nickel. M. C. F. Burgess, (Electrial World and Engineer 1900 p. 554.)

In einer Versammlung der Gesellschaft der Elektriker zu Chicago hat M. C. F. Burgess die Resultate der im elektrochemischen Laboratorium der Universität Wisconsin angestellten Versuche mitgeteilt, um Abscheidungen von Nickel von beliebiger Dichte zu erhalten.

Die Versuche sind mit den gebräuchlichen Nickelbädern und unter den gewöhnlichen Bedingungen angestellt. Statt eines kontinuierlichen Stromes wandte er indessen einen alternierenden an. Dieser hatte einen Einfluss auf die Natur des abgeschiedenen Metalles, und es ergab sich, dass man auf diese Weise Nickelabscheidungen von beliebiger Dichte erhalten konnte.

Ueber das Aufhauen der Feilen. M. C. F. Burgess, Electrical World and Engineer 1900 p. 478.)

Der vom Verfasser gefundene Prozess für das Aufhauen der Feilen ist folgender. Die letzteren sind am negativen Pol in einer Lösung von Natriumchlorid aufgehängt, durch die Losung liess er einen Strom von 6 Volt gehen. An der Oberfläche des Metalls entsteht eine rapide Gasentwicklung, die mechanisch Farbe, Oel und Metall entfernt. Das Natrium, welches durch die Einwirkung des elektrischen Stromes frei wird, bildet an der Oberfläche des Eisens Natriumhydroxyd, welches das Oel und Fett verseift. Ausserdem reduzieren das Natrium und der Wasserstoff das Eisenoxyd, und die Feilen sind somit gänzlich gereinigt. Dann genügt es, den Strom umzukehren, die Feilen werden auf ihrer ganzen Oberfläche angegriffen und die Zähne werden schärfer. Wenn man mit den Feilen Bronze, Kupfer etc. bearbeitet hat, muss man sie wie die Anoden in einen Elektrolyten bringen, der Kupfer, Zinn etc., aber nicht Eisen auflöst.

Verbesserung des Ribbe-Akkumulators. (Die Elektrizität. 1900. 11. 256.)

Zuerst wurde dieser Akkumulator so hergestellt, dass jede Seite einer Bleiplatte mit einer Celluloidplatte bedeckt wurde. In letzteren Platten waren Oeffnungen oder Ausschnitte angebracht, deren aufgebogene Ränder die Widerlager für die mit entsprechender Krümmung angeordnete Füllmasse bildeten. Später wurden zwischen die Bleiplatten und die Celluloidplatten einzelne Leisten gelegt. Die Leisten waren einerseits mit den Celluloidplatten und andererseits durch die Bleiplatten hindurch mit einander verklebt. So entstand ein für die wirksame Masse erforderlicher Hohlraum. Die Fenster der Celluloidplatten wurden zu schmalen Schlitzen ausgebildet, welche einen freien Säurezutritt gestatten und die Masse nicht mehr so leicht herausfallen lassen sollten. In neuerer Zeit werden nun die Celluloidplatten wieder unmittelbar auf die Bleiplatten gelegt und der zur Aufnahme der wirksamen Masse bestimmte Raum dadurch erzielt, dass die Bleiplatte nicht mehr wie früher nur mit einigen Durchbrechungen ausgestattet, sondern als Gitterplatte ausgebildet ist. Die Gitterplatte ist in einzelne Felder geteilt und besitzt sehr viele dünne, senkrechte Stäbe, während nur wenige, aber starke in horizontaler Richtung vorgesehen sind. Die senkrechten Stäbe haben als Querschnitt ein Viereck, dessen Diagonale gleich der Dicke der Platte ist. Die Füllmasse wird mithin einen Körper bilden, dessen Querschnitt einen doppelten Schwalbenschwanz aufweist. Um die wirksame Masse am Herausfallen zu hindern, wird das Gitter mittels Durchglühen der Celluloidplatten abgedeckt, welche mit einander wie folgt verbunden werden. In gewissen, regelmässigen Abständen ist die Rippenbildung der Bleiplatte unterbrochen, sodass ein zusammenhängendes Stück entsteht. Dieses ist dann mit einer Bohrung ausgestattet, in welche von beiden Seiten die Celluloidplatten hineingedrückt werden, sodass sie sich berühren und durch Bestreichen mit Aceton fest mit einander verklebt werden konnen. Die neue Platte zeichnet sich von den früheren durch geringere Dicke und geringeres Gewicht, sowie durch eine bedeutend grössere Berührungsfläche des Bleies mit der wirksamen Masse aus.

Ueber Behandlung der Akkumulatoren. Dr. E. Sieg, (Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1900. 35.)

1. Vor jeder Ladung ist nachzusehen, ob die Säure in jedem Kasten mindestens 1 cm über dem oberen Rande der Platten steht, und mit dem Aräometer zu prüfen, ob die Säure in sämtlichen Zellen die richtige Konzentration besitzt. Niemals darf es vorkommen, dass der obere Rand der Elektroden aus der Flüssigkeit hervorragt, denn es werden nur diejenigen Teile der Platten, die in Säure stehen, beim Durchgang des Stromes chemisch verändert. Stehen Teile der Platten aus der Säure heraus, so arbeiten demgemäss die einzelnen Teile der Platten verschieden, was, da mit den chemischen Arbeiten Volumveränderungen verbunden sind, zu Krümmungen der Platten und zum Abreissen oder Einreissen der oberen Rahmenteile führen kann. Das spezifische Gewicht der Säure soll bei den meisten Akkumulatorensystemen mindestens 1,15 bei entladenen und höchstens 1,20 bei geladenen Zellen sein. Zur Bestimmung der Säuredichte dienen Aräometer, d. h. Glaskörper, die

je nach der Dichte der Säure mehr oder weniger in dieselbe einsinken, wobei die höchsten und niedrigsten Punkte, bis zu denen sie eintauchen dürfen, mit roten Strichen an dem engeren Halse des Schwimmkörpers markiert zu sein pflegen.

2. Die zur Füllung der Akkumulatoren verwendete Säure sowie das zur Verdünnung derselben benutzte Wasser muss frei von Chlor-, Arsen- und Stickstoffverbindungen sein und darf auch keinerlei Metalle gelost enthalten. Am besten ist es, destilliertes Wasser zu gebrauchen. Ganz besonders gefährlich ist für Akkumulatoren auch der Alkohol, der in Brennereien und Brauereien häufig die Luft stark mit seinem Dampfe schwängert. Das Wasser der Säure saugt den Alkoholdampf begierig an, bei der nächsten Ladung wird er durch Oxydation in Essigsäure resp. Aether umgesetzt und beginnt dann sofort seine zerstorenden Angriffe auf die positiven Platten. Während bei Gehalt der Säure an Chlor die Platten sich leicht durch einen gelblichen Belag kenntlich machen, erscheinen sie bei Gehalt der Säure an Salpetersaure und Essig, die sich in grosseren Mengen bereits durch den Geruch, besonders während des Ladens, bemerkbar machen, in schöner schwarzer Farbe, in beiden Fällen wird jedoch das Blei stark brüchig, besonders die Fahnen werden am Säurespiegel stark angefressen, und die Platten zeigen ein auffallend starkes Wachsen und stellenweises Werfen. Es sollte kein Batteriebesitzer versäumen, sich von seinem Lieferanten die chemische Reinheit der Schwefelsäure und destilliertes Wasser besonders garantieren zu lassen, auch dürften die meisten Akkumulatorenfabriken in der Lage sein, stets Lieferanten für garantiert reine Säure angeben zu können, und etwa eingeschickte Säureproben gern gratis auf ihre Reinheit und Verwendbarkeit untersuchen.

3. Sollte gelegentlich eine Zelle trotz gleicher Behandlung mit ihren Nachbarzellen gegen diese eine auffallend geringe Säuredichte zeigen oder in der Gasbildung am Ende der Ladung erheblich zurückbleiben, so ist die Zelle sofort darauf zu untersuchen, ob in ihr ein Kurzschluss vorhanden ist, und eventuell letzterer sofort mittels eines Glas- oder Holzstabes zu entfernen. Nach Beseitigung des Kurzschlusses ist, wenn moglich, die betreffende Zelle etwas länger zu laden als die anderen, eventuell die ganze Batterie etwas zu überladen; es pflegt dann die Konzentration der Saure in dieser Zelle nach mehreren Ladungen wieder die richtige zu werden, ohne dass ein Nachfüllen dichterer Säure notwendig wird.

4. Beim Nachfüllen der Zellen ist jedes Uebergiessen von Säure und Wasser nach Moglichkeit zu vermeiden, und alles etwa Uebergegossene sofort abzuwischen, damit die Isolatoren und Gestelle stets sauber und trocken sind. Denn jede leitende Verbindung zwischen den Zellen und der Erde bewirkt besonders bei Anlagen mit etwas grosserer Ausdehnung, bei denen auch die Isolation der Leitung häufig zu wünschen übrig lässt, eine Entladung der Batterie respektive von Teilen derselben nach der Erde. Da der betreffende Strom die Messinstrumente in der Regel nicht passiert, erscheint die Leistung derartig unsauber gehaltener Batterien allmählich gegen die ursprüngliche zurückzugehen. Die oberen Ränder der Kasten sind nach Moglichkeit staubfrei zu halten, da Staub stets Säure hinüberzieht.

5. Die vorgeschriebenen Maximalstromstärken für Entladung und Ladung dürfen nicht überschritten werden. Jeder zu starke Strom lockert den Zusammenhang zwischen aktiver Masse und Bleiträger und bewirkt besonders bei der Ladung ein Abfallen der aktiven Masse.

6. Die Ladung der Batterie ist als beendigt anzusehen, wenn die Spannung derselben auf 2,75 Volt pro Zelle gestiegen ist oder wenn alle Platten, auch die negativen, gleichmässig Gas entwickeln. Sobald stärkere Gasentwickelung auftritt, ist der Ladestrom auf die Hälfte herabzusetzen. Längeres Ueberladen der Batterie mit zu starkem Strom ist sorgfältig zu vermeiden, weil die aktive Masse durch die Glasblasen, besonders bei sehr heftiger Entwickelung derselben abgerissen wird. Anderseits empfiehlt es sich, die Ladung der Batterien stets bis zur vollen Gasentwickelung durchzuführen, um erkennen zu konnen, ob etwa eine Zelle gegen die anderen zurückbleibt, und kleine Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen auszugleichen.

7. Niemals darf die Entladung weiter als bis auf 1,75 Volt pro Zelle fortgesetzt werden. Zu weit entladene Platten sulfatieren und krümmen sich. Ein Erkennungszeichen für ungenügende Ladung und zu weite Entladung ist eine ins Gelbbraune gehende Farbe der positiven Platten. Je heller die positiven Platten sind, um so schlechter ist die Batterie in der letzten Zeit geladen worden. Bei dauernder Wiederholung ungenügender Ladung tritt ein weisser Niederschlag an den positiven Platten auf, ihm folgt in der Regel bald ein Krümmen und Unbrauchbarwerden derselben. Richtig geladene positive Platten sehen direkt nach der Ladung blauschwarz oder wenigstens tief braunschwarz aus.

8. Von jeder abnormalen Erscheinung an der ganzen Batterie oder an einzelnen Zellen sollte der Akkumulatorenfabrik sofort stets Mitteilung gemacht werden. Diese wird häufig schon aus der Mitteilung entnehmen konnen, welcher Fehler in der Behandlung der Batterie gemacht ist; falls dies nicht moglich ist, wird sie die Batterie bei der nächsten Durchreise eines Monteurs nachsehen und den Grund der abnormalen Erscheinung feststellen lassen. Die Fabrik wird dann fast immer Ratschläge geben konnen, wie etwaigen Schäden in der Batterie in der einfachsten Weise vorgebeugt werden kann oder sie lässt kleine Reparaturen vornehmen, die schnell und billig auszuführen sind, während bei Belassen des Fehlers die ganze Batterie oder grossere Teile derselben in Mitleidenschaft gezogen und zerstort werden konnen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. 109012.*)

Die bekannte Regeneration der zu Oxydationszwecken vielfach verwendeten Chromsäure kann mit der Oxydation organischer Körper dadurch direkt verbunden werden, dass man die Oxydation in dem elektrolytischen Bade vornimmt. Es lassen sich so z. B. Chinon aus Anilin, Acetaldehyd aus Alkohol, Anthrachinon aus Anthracen u. s. w. in vorteilhafter Weise gewinnen. Unlösliche Substanzen werden zweckmässig in einem von dem Elektrodenraum z. B. durch ein Filtertuch oder Sieb getrennten Teil des elektrolytischen Bades untergebracht. Statt einen besonderen Teil des elektrolytischen Bades abzutrennen, kann man auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefäss unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und steter Kommunikation steht.

Füllmasse zum Aufsaugen des Elektrolyten bei galvanischen Primär- und Sekundär-Batterien — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geremont & Co. in Winkel, Rheingau. — D. R. P. 109016.

Zwischen die Elektroden wird Factis, das zuvor mit dem Elektrolyten getränkt oder, wenn der Elektrolyt in Pulverform eingebracht wird, mit demselben vermischt ist, eingestampft. Den bisher benutzten Aufsaugestoffen gegenüber zeichnet sich Factis zugleich durch hohe Widerstandsfähigkeit und grosse Elastizität aus.

Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim und Curl Messinger in Budapest. — D. R. P. 109051.

Das Verfahren betrifft die elektrolytische Behandlung von Körpern, besonders organischen, welche die Elektrizität schlecht leiten, wie z. B. Nitrobenzol. Es wird in der Weise ausgeführt, dass man den Nichtelektrolyten durch einen, in einer Zelle als Kathode dienenden, porösen Leiter erster Klasse, wie z. B. Kohle, hindurchpresst oder saugt. Infolge der dadurch bewirkten feinen Verteilung des Nichtelektrolyten in dem Leiter wird ersterer gewissermassen selbst zur Kathode, und der an derselben ausgeschiedene Wasserstoff tritt so mit dem Nichtelektrolyten in eine energische Reaktion.

Polklemme für elektrische Batterien. — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktien-Gesellschaft in Dresden. (Zusatz zum Patente 106232.) — D. R. P. 109062



Fig. 63.

*) Siehe diese Zeitschrift 1900 S. 81.

Die Polklemme unterscheidet sich von der des Hauptpatents dadurch, dass der Stöpsel mit einem ringförmigen Ansatz *A* versehen ist, der in die Oelschicht *H* taucht und so die Kontaktfläche von allen Seiten gas- und säuredicht abschliesst.

Sammlerelektrode. — Josef Gawron in Schöneberg b. Berlin. — D. R. P. 109235



Fig. 64.

Die Elektrode besteht aus einer Anzahl flacher, mit Löchern versehener Bleikasten *b*, die mit wirksamer Masse *m* gefüllt sind, und unterscheidet sich von den bekannten Elektroden dieser Art dadurch, dass die Kasten in der Querrichtung der Elektrode schräg nach oben stehend angeordnet sind. Der Kastenboden ist gewellt oder gerippt, wodurch zwischen diesem und der wirksamen Masse des darunter stehenden Kastens aufsteigende Kanäle *c* entstehen, durch welche die Gase abziehen können. Letztere rufen gleichzeitig eine Strömung des Elektrolyten quer durch die Elektrode hervor.

Verfahren zur Herstellung einer homogenen wirksamen Masse für Stromsammlerplatten. — Camille Bruuit in Clichy, Seine, Frankreich. — D. R. P. 109236.

Bleioxyd wird mit einem Sulfat der Alkali- oder Erdalkalimetalle innig gemischt und sodann unter Zusatz von destilliertem Wasser in einem luftdicht abgeschlossenen, mit Ammoniakgas angefüllten Raum zusammengeknetet. Die so zubereitete Masse wird darauf getrocknet und nach dem Trocknen zerkleinert. Aus dem erhaltenen Pulver werden sodann die Elektroden hergestellt.

Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn. — Ranson's Sugar Process, Limited in London — D. R. P. 109354.

Man leitet in dem Zuckersaft schweflige Säure und setzt dann elektrolytisch gefälltes mikroskopisch fein verteiltes Zinn in Form einer Zinnpaste hinzu, wobei sich neben hydroschwefliger Säure Zinnsulfit sowie auch Zinnsulfür bildet. Das Zinnsulfit zersetzt sich in schweflige Säure und Zinnoxyd, dieses und das Zinnsulfür gehen mit den färbenden Bestandteilen des Saftes unlösliche Verbindungen ein und wirken auch

rein mechanisch, indem sie beim Ausfällen jene Stoffe mit niederreissen.

Schaltungsweise elektrischer Oefen bei Verwendung von mehrphasigen elektrischen Wechselströmen. — Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 109425.

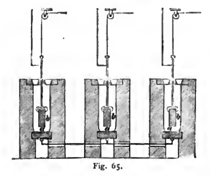


Fig. 65.

In den einzelnen elektrischen Oefen ist die eine Elektrode *a*, welche als Platte oder kastenförmiges Gefäss ausgebildet ist, feststehend, die andere Elektrode *b*, aus einem System von Kohlenblöcken bestehend, über der Platte in vertikaler Richtung beweglich angeordnet. Eine der Phasenzahl des zur Verwendung gelangenden Stromes entsprechende Anzahl Oefen wird derartig geschaltet, dass die beweglichen Elektroden *b* mit je einer der von der Stromquelle kommenden Leitungen verbunden werden, während die Elektroden *a* sämtlicher Oefen mit einander leitend verbunden oder an Erde gelegt werden.

Drahtgewebekathode für elektrolytische Verfahren nach Art des in der Patentschrift 76047 beschriebenen. — James Hargreaves in Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England. — D. R. P. 109485.

Die Erfindung betrifft eine verbesserte Kathode für elektrolytische Zellen, durch welche die Alkaliherstellung wirksamer gemacht und eine grössere Reinheit des Produktes erzielt wird.

Um die Berührung zwischen Kathode und Diaphragma vollständiger zu gestalten, als bei dem Hargreave-Bird'schen Verfahren, wird die Drahtnetzkathode gewalzt, so dass die vorspringenden Drahtseile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden.

Durch Anwendung dieser Kathode ist die mit dem Diaphragma in Berührung befindliche Oberfläche vergrössert, der Durchgang der Gase, Dämpfe und Waschwässer jedoch nicht zu stark verhindert. Infolge der vergrösserten Kathodenoberfläche ist der Widerstand des Stromes vermindert und die elektrische Osmose vergrössert. Die Graham'sche Osmose aber wird gleichzeitig verringert. Folglich erhöht sich die Reinheit des Produktes, da weniger unzersetzter Elektrolyt durch das Diaphragma in den Kathodenraum fliesst.

ALLGEMEINES.

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Vorlesungen und Uebungen in der Abteilung für Chemie im Wintersemester 1900—1901. Beginn derselben 16. Oktober 1900. **Für Elektrochemiker.** Geh. Baurat Prof. Berndt: Beschreibende Maschinenlehre, 3 St. — Prof. Dr. Dieffenbach: Chemische Technologie, 4 St., Elektrochemie, 2 St., Elektrochemisches Kollegium, 1 St., Chemisches und elektrochemisches Praktikum. — Prof. Dr. Finger: Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, 6 St. — Prof. Dr. Graefe: Höhere Mathematik (für die zu Ostern Eingetretenen), 5 St. Vortrag, 2 St. Uebungen. — Geh. Hofrat Prof. Dr. Gundelfinger: Elemente der höheren Algebra, 1 St. Vortrag und Uebungen. — Geh. Hofrat Prof. Dr. Henneberg: Technische Mechanik, 3 St. Vortrag. — Dr. Heyl: Anorganische Chemie, spez. Teil, 1 St.. — Geheimrat Prof. Dr. Kittler: Elektrotechnisches Praktikum, 6 St. — Prof. Dr. Klemm: Minerallehre und Gesteinslehre, 3 St. — Prof. Dr. Kolb: Analytische Chemie, 2 St., Analytische Chemie der seltenen Elemente, 1 St., Colloquium über organische Chemie, 1 St. — Prof. Krauss: Maschinenzeichnen, 1 Stunde Vortrag, 3 St. Uebungen. — Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius: Geologie, 2 St., Mineralogisches und geologisches Praktikum, 2 St. — Privatdozent Dr. Neumann: Gesteinsanalytische Methoden, 2 St., Ausgewählte Kapitel aus der Elektrochemie, 1. St. — Prof. Dr. Scheffers: Höhere Mathematik (für die im Herbst Eingetretenen), 3 St. Vortrag, 2 St. Uebungen. — Prof. Dr. Schering: Physikalisches Praktikum, 3 St. — Privatdozent Dr. Sonne: Chemisch-technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, 1 St., Chemisch-technisches Kollegium, 1 St. — Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel: Anorganische Chemie, 4 St. Chemisches Praktikum. — Privatdozent Dr. Vaubel: Theoretische Chemie I, 3 St. — Dr. Welle: Untersuchen von Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, 8 Uebungen. — Prof. Dr. Wiener: Darstellende Geometrie I, 4 St. Vortrag, 3 St. Uebungen. — Prof. Dr. Wirtz: Elemente der Elektrotechnik, 3 St. Allgemeine Elektrotechnik I, 2 St. — Prof. Dr. Zeissig: Experimental-Physik, 1 St.

Die Kapitalien in der deutschen elektrotechnischen Industrie. Der Nationalökonom Dr. R. Bürner ermittelte die Kapitalien der deutschen Produktionsfirmen der Elektrotechnik mit rund 800 Mill. Mk. und die Fonds der sogenannten Finanzgesellschaften, welche die Anlage von elektrischen Bahnen und Elektricitätswerken zum Zwecke haben, mit rund 450 Mill. Mk. Nach den Feststellungen desselben Herrn besitzen die elektrischen Bahnen, Elektricitätswerke und Blockstationen in Deutschland einen Anlagewert von rund 1250 Mill. Mk., so dass die gesamte deutsche Elektrotechnik eine Kapitalsmacht von etwa 2½ Milliarden Mk. repräsentiert. Hierbei ist allerdings zu bemerken, dass die Kapitalien der Finanzgesellschaften teilweise in den Anlagewerten der elektrischen Bahnen und Elektricitätswerke wiederkehren.

Die ersten Hilfeleistungen bei Verletzungen durch elektrischen Strom. Die »Korrespondenz für rationelle Ernährungsweise und Gesundheitspflege« von Dr. Ed. Löwenthal, Berlin, schreibt: Es wird bei Verletzungen durch elektrischen Strom unterschieden zwischen Verbrennungen and Bewusstlosigkeit. Bei Ver-

brennungen ist Kühlen durch kaltes Wasser geboten; wenn die betreffende Körperstelle nur Rötung und Schmerz zeigt, dann ist ein Verband mit Watte umzulegen, die in Oel getaucht wurde. Bei Blasen oder Schorfbildung lege man ein weiches, in Oel getauchtes Leinentuch auf, darüber ein in kaltes Wasser getauchtes Tuch. Dieses — nicht den Oelumschlag — wechselt man recht oft, bis sachverständige Hilfe zur Stelle ist. Beim Eintritt der Bewusstlosigkeit ist unter allen Umständen sofort nach einem Arzt zu schicken. Bis dahin öffne man alle beengenden Kleidungsstücke des Verunglückten, auch Hemdkragen und Beinkleider, dann lege man den Verunglückten auf den Rücken und überzeuge sich vor allem davon, ob noch eine Spur von Atmung zu bemerken ist. Ist dies der Fall, so muss der Kopf in eine etwas erhöhte Lage gebracht werden und Umschläge mit kaltem Wasser auf die Stirn erhalten. Ist keine Atmung wahrnehmbar, so müssen künstliche Atembewegungen vorgenommen werden, indem man den Verunglückten auf den Rücken legt und ihm ein Polster aus zusammengelegten Kleidungsstücken so unter die Schultern schiebt, dass das Rückgrat gestützt wird und der Kopf frei nach hinten überhängt. Dann sind die bekannten künstlichen Atembewegungen zu machen, die darin bestehen, dass man beide Arme unterhalb des Ellenbogens ergreift, sie über den Kopf hinwegzieht, dann einige Sekunden festhält, wieder abwärts bewegt und die Ellenbogen fest gegen die Brustseiten des Bewusstlosen presst. Ist noch ein Helfer zugegen, so mag dieser gleichzeitig die Zunge des Bewusstlosen mit einem Taschentuche fassen und sie kräftig herausziehen, so oft sich die Arme während der künstlichen Atembewegung über dem Kopf befinden; diese letztere Massregel trägt sehr zur Beförderung der Atmung bei. Der Mund muss eventuell gewaltsam mit einem Stück Holz oder ähnlichem geöffnet werden. Sind noch mehr Personen verfügbar, so empfiehlt es sich, die künstlichen Atembewegungen zu zweien nach Kommando auszuführen. Diese müssen solange fortgesetzt werden, bis die regelmässige natürliche Atmung wieder eingetreten ist, sonst mindestens zwei Stunden lang, ehe man auf weitere Wiederbelebungsversuche verzichten darf. Das Einflössen von Flüssigkeiten irgend welcher Art durch den Mund ist zu unterlassen.

Bekanntmachung. In Ausführung der §§ 4 Abs. 2, 10, 12, 14 und 22 Abs. des Gesetzes, betreffend die Patentanwälte vom 21. Mai 1900 hat der Herr Reichskanzler in Bezug auf die Besetzung der Prüfungskommission, des Ehrengerichts und des Ehrengerichtshofes Bestimmung getroffen. Die hiernach berufenen Mitglieder des Patentamts sowie die zur Mitwirkung bestellten berufsmässigen Vertreter in Patentangelegenheiten sind in den folgenden Listen aufgeführt.

A. Liste der Mitglieder der Prüfungskommission.

Vorsitzender: Direktor Robolski. Erster Stellvertreter: Direktor Dr. Rhenius. Zweiter Stellvertreter: Direktor Delbrück. Mitglieder des Patentamts Regierungsräte Dr. Damme, v. Kries, Dr. Thiel, Geheimer Regierungsrat Wilhelm, Regierungsräte Fischer und Dr. Beer. Berufsmässige Vertreter in Patentangelegenheiten: Ingenieur G. Dedreux in München, Ingenieur Robert Deissler in Berlin, Ingenieur C. Feblert in Berlin, Ingenieur C. Gronert, Ingenieur C. H. Knoop in Dresden, Dr. R. Wirth in Frankfurt a. M.

B. Liste der dem Patentamt angehörigen Mitglieder:

I. des Ehrengerichts:

Vorsitzender: Direktor Dr. Rhenius, Erster Stellvertreter: Direktor Delbrück, Zweiter Stellvertreter: Direktor Robolski, Beisitzer: Regierungsrat Dr. Lehne, Erster Stellvertreter: Regierungsrat Schäler, Zweiter Stellvertreter. Regierungsrat Geitel.

II. des Ehrengerichtshofs:

Vorsitzender: Präsident von Huber, Erster Stellvertreter: Direktor Robolski, Zweiter Stellvertreter: Direktor Dr. Rhenius, Beisitzer: Regierungsräte von Specht und Dr. Rösing, Erste Stellvertreter: Geheime Regierungsräte Dr. Stephan und Courtois, Zweite Stellvertreter: Regierungsräte Lovenfosse und Strasser.

C. Liste der berufsmässigen Vertreter in Patentangelegenheiten, welche für die Besetzung des Ehrengerichts und des Ehrengerichtshofs heranzuziehen sind:

1) Ingenieur Karl Arndt in Braunschweig, Kaiser Wilhelmstrasse 1a, 2) Ingenieur Arthur Baermann in Berlin, Karlstrasse 40, 3) Ingenieur H. Betche in Berlin, Neue Rossstrasse 1, 4) Ingenieur K. Bosch in Stuttgart, Tübinger Strasse 12, 5) Ingenieur G. Dedreux in München, Brunnstrasse 8/9, 6) Ingenieur Robert Deissler in Berlin, Luisenstrasse 31a, 7) Ingenieur C. Fehlert in Berlin, Dorotheenstrasse 32, 8) Regierungs-Baumeister a. D. L. Glaser in Berlin, Lindenstrasse 80, 9) Ingenieur C. Gronert in Berlin, Luisenstrasse 42, 10) Ingenieur F. Hasslacher in Frankfurt a. M., Bleichstrasse 26, Petersthor, 11) Ingenieur Ph. von Hertling in Berlin, Bernburger Strasse 13, 12) Ingenieur C. H. Knoop in Dresden, Amalienstrasse 5, 13) Ingenieur G. Loubier in Berlin, Dorotheenstrasse 32, 14) Ingenieur Carl J. Meyer in Barmen, Alleestrasse 221, 15) Ingenieur L. Putsrath in Berlin, Köthener Strasse 34, 16) Ingenieur August Rohrbach in Erfurt, Bahnhofstrasse 6, 17) Ingenieur Dr. Louis Sell in Berlin, Dorotheenstrasse 22, 18) Ingenieur Alexander Specht in Hamburg, Fischmarkt 2, 19) Ingenieur Andreas Stich in Nürnberg, Karolinenstrasse 8, 20) Ingenieur Dr. R. Wirth in Frankfurt a. M., Neue Mainzer Strasse 8.

Berlin, den 7. September 1900.

Der Präsident des Kaiserlichen Patentamts.
von Huber.

Zahlung von Patentgebühren. Laut eines am 27. August 1900 veröffentlichten Präsidial-Bescheides des Kaiserl. Patentamtes vom 13. August 1900 hat die Frist für die Zahlung von Jahresgebühren deutscher Patente auf Grund der Bestimmungen des am 1. Januar 1900 in Kraft getretenen Bürgerlichen Gesetzbuches (§§ 187, 188) eine Aenderung erfahren. Der § 188 Abs. 2 des B. G.-B. schreibt vor: »Eine Frist, die nach Wochen, nach Monaten oder nach einem mehrere Monate umfassenden Zeitraume — Jahr, halbes Jahr, Vierteljahr — bestimmt ist, endigt im Falle des § 187 Absatz 1 mit dem Ablaufe desjenigen Tages der letzten Woche oder des letzten Monats, welcher durch seine Benennung oder seine Zahl dem Tage entspricht, in den das Ereignis oder der Zeitpunkt fällt, im Falle des § 187 Absatz 2 mit dem Ablauf desjenigen Tages der letzten Woche oder des letzten Monats, welcher dem Tage vorhergeht, der durch seine Benennung oder seine Zahl dem Anfangstage der Frist entspricht.« In der Präsidial-Verfügung heisst es sodann wörtlich, dass sich hieraus ergebe, dass der Zeitraum für die Zahlung der Jahresgebühren gegenüber der von dem Patentamt vor dem 1. Januar 1900 angewendeten Berechnung für jede der beiden sechswöchigen Zahlungsfristen um je einen Tag kürzer geworden ist.

Durchlass von galvanischen und elektrischen Batterieen, Induktionsapparaten sowie den dazu gehörigen Leitern und isoliertem Draht nach Russland. Das russische Finanz-

ministerium hat im Einvernehmen mit dem Minister des Innern befohlen, die Zirkularverordnung vom 11. Sept. 1881, No. 15573, aufzuheben und künftighin galvanische und elektrische Batterieen, Induktionsapparate nebst dazu gehörigen Leitern, sowie isolierten Draht durchzulassen, ohne den Nachweis einzufordern, dass die Empfänger von der höchsten örtlichen Verwaltungsbehörde die Erlaubnis zum Bezuge der betreffenden Gegenstände erhalten haben, jedoch unter Beobachtung der im Jahre 1880 erfolgten Verordnung, nach der jedesmal, wenn derlei Waren ausgehändigt werden, die Polizei obligatorisch benachrichtigt werden muss unter genauer Angabe, wann, an wen, welcher Art Gegenstände und in welcher Menge ausgehändigt worden sind.

Der Trollhetta-Fall im Dienste der Elektrizität. Bisher sind die Amerikaner in der Ausnützung der natürlichen Wasserkräfte für die moderne Technik allen andern Völkern vorausgegangen und haben besonders am Niagara-Fall eine Kraftstation errichtet, die auf der Welt ihresgleichen nicht hat. In Europa regt sich jetzt jedoch auch eine bedeutende Unternehmungslust, um die in den Wasserfällen gegebenen Kraftquellen zweckmässig zu verwerten. Ein Land, in dem viel nach dieser Richtung geschehen kann, ist Schweden, und besonders ist dabei natürlich an die weltberühmten Trollhetta-Fälle zu denken, die bisher eine Ausnützung nur in bescheidenem Masse erfahren haben. Diese Fälle würden nach der vorläufigen Berechnung eine Arbeitskraft von 220000 Pferdekräften bieten. Nunmehr ist, wie die »Allgemeinen Wissenschaftlichen Berichte« aus Christiania erfahren, ein Konsortium zusammengetreten, das mit einem Aktienkapital von $10^1/_2$ Millionen die Verwertung des Trollhetta zur Erzeugung von Elektrizität in die Wege leiten will. Dieser Plan würde für das ganze südliche Schweden von weittragender Bedeutung sein und der industriellen Entwickelung eine neue Zukunft erschliessen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Moissan, Henri, Professor an der École Supérieure de Pharmacie in Paris, Mitglied der Akademie des Sciences. **Das Fluor und seine Verbindungen.** Autorisierte deutsche Ausgabe. Uebersetzt von Dr. Theodor Zettel. Mit 21 in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin W. 1900. Verlag von M. Kraya.

Von den Aufsehen erregenden Forschungen Moissans haben diejenigen über das Fluor und seine Verbindungen in der gesamten wissenschaftlichen Welt ganz besonderes Interesse erregt, ebensowohl wegen der Eigenart der von Moissan eingeschlagenen Methoden, als auch wegen der Ueberraschungen, welche die Resultate ergaben, und nicht zuletzt wegen der Folgerungen, die sich für die Industrie und Technik auf chemischem Gebiete aus Moissans Arbeiten ableiten dürften. Ist doch das Fluor nicht nur eines der am weitesten verbreiteten, sondern auch eines der zu den verschiedensten chemisch-technischen Prozessen in Form seiner Verbindungen am meisten angewendeten Elemente. Trotz dieser Verbreitung und dieser Vielseitigkeit seiner Verwendung war über die Natur des Fluors noch recht wenig bekannt, und erst Moissan blieb es vorbehalten, durch seine unsterblichen Forschungen den Schleier von diesem merkwürdigen Elemente wegzuziehen und uns die Erkenntnis seiner Natur und Eigenschaften zu lehren. In vorliegendem Werke nun hat Moissan die Resultate aller seiner langjährigen Studien über das Fluor niedergelegt. Er behandelt zunächst die Abscheidung desselben, sodann die neuen Apparate zur Erzeugung des Fluors, ferner seine physikalischen Eigenschaften, seine Verbindungen mit den Metalloiden; hieran schliessen sich Kapitel über die Untersuchung einiger Fluorverbindungen, die Verbindungen des Fluors mit den Metallen, die Einwirkung von Fluor auf einige organische Verbindungen, über einige Konstanten des Fluors und neue Eigenschaften derselben. Mit besonderem Fleiss ist die Litteratur über das Fluor von ihren ersten Anfängen an zusammengestellt. Das Werk selbst wird für jeden Chemiker heutzutage einen unentbehrlichen Bestandteil seiner Bibliothek bilden müssen, da ja das Fluor fast auf allen Gebieten der Chemie zur Verwendung gelangt, und schon aus diesem Grunde sei das schön ausgestattete Werk, das von einem Schüler Moissans, Herrn Dr. Zettel, eine vorzügliche Uebersetzung erfahren hat, der Beachtung unserer Leser empfohlen. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass zu dem Werke Moissans, Der elektrische Ofen, nunmehr ein Nachtrag erschienen ist, der die neuesten Forschungen mit diesem Ofen behandelt.

GESCHÄFTLICHES.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft zu Berlin versendet ihren Prospekt über den zu Paris ausgestellten »Pavillon mit Nernstlampen«. — Derselbe enthält eine genaue Beschreibung des im Salon d'honneur de l'Electricité der Ausstellung in Paris befindlichen Pavillons und wir empfehlen die hervorragend ausgestattete Broschüre der Beachtung unserer Leser.

Die in München neu begründete Firma **Reiniger & Co.** G. m. b. H., Spezialfabrik für elektrische Messinstrumente, hat uns ihren Katalog übersandt, dessen Inhalt in Anbetracht der kurzen Zeit, welche die Firma erst besteht, schon ein recht reichhaltiger genannt werden muss.

Die Firma fertigt Präzisionsmessinstrumente nach dem System Deprez d'Arsonval für Schalttafeln und in Holzkasten transportabel. Elektromagnetische Messinstrumente, Induktionsmessinstrumente für Wechselstrom mit Strom- und Spannungsumformer zur Vermeidung hoher Spannung im Instrument und Vermeidung der teuren Kupferschienen-Zuführung bei hohen Stromstärken. Die Induktionsmessinstrumente werden auch als Montageinstrumente ausgeführt. Den Schluss bilden Messtransformatoren. Als ganz neu dürften die vereinigten Strom- und Spannungsmesser, D. R. P. No. 109254 und 109255 gelten. Ebenso helfen die von der Firma gebauten Präzisionsinstrumente für Gleichstrom mit einer Skalenlänge von ca. 230 mm einem Bedürfnisse ab nach nicht zu teuren, aber genauen Instrumenten für wichtigere, genauere Messungen, wie solche in Laboratorien, Elektrizitätswerken, Versuchsstationen und Prüfstellen von elektrotechnischen Firmen notwendig sind.

PERSONALIA.

Wien. Der ausserord. Professor der analytischen Chemie an der Technischen Hochschule, Dr. Georg Vortmann, wurde zum ord. Professor ernannt.

S. M. der Kaiser hat aus Anlass der Beendigung der Legung des deutsch-nordamerikanischen Kabels den Komm.-Rat Theodor Guilleaume (in Firma Felten & Guilleaume Carlswerk, Akt.-Ges. in Mühlheim a. Rh.) in den erblichen Adelsstand erhoben.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12l. M. 17367. Verfahren zur Darstellung von Alkalikarbonat aus Alkalimetasilicat und Calciumkarbonat. — Alexis Mols, 18 Avenue Van Eyck, u. D. Crispo, 35 Rue des Moulins, Antwerpen; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstrasse 3.

Kl. 12q. F. 12636. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen; Zus. z. Anm. F. 12407. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12l. K. 18204. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — William Thomson, Baron Kelvin of Largs, Glasgow; Vertr.: E. W. Hopkins, Berlin, An der Stadtbahn 24.

Kl. 12q. L. 14361. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Dr. Walther Löb, Bonn, Kurfürstenstr. 60.

Kl. 21b. F. 12489. Diaphragma für Zweiflüssigkeitsbatterien. — Dr. Jean Pierre Fontaine, Paris; Vertr.: O. Lenz, Berlin, Schiffbauerdamm 30.

Kl. 21b. R. 13614. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. — Albert Rieks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21b. R. 13722. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern; Zus. z. Anm. R. 13614. — Albert Rieks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21b. J. 5587. Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. — Baruch Jonas, Berlin, Emdenerst. 11.

Kl. 21d. M. 18159. Verfahren zur Erhöhung der Magnetisierbarkeit von Gussstücken für Elektromagnete. — Hugo Mosler, Charlottenburg, Knesebeckstr. 82.

Kl. 21f. V. 3601. Vorrichtung zum Erhitzen eines Glühkörpers aus Leitern zweiter Klasse. — Vereinigte Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft, Budapest; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Der Patentsucher nimmt für diese Anmeldung die Rechte aus Artikel 3 und 4 des Uebereinkommens zwischen dem Deutschen Reich und Oesterreich-Ungarn vom 6. Dezember 1891 auf Grund einer Anmeldung in Ungarn vom 31. Mai 1899 in Anspruch.

Kl. 21f. R. 13757. Zündungsvorrichtung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 13803. Zündungsvorrichtung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 13757. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21b. K. 19102. Sammlerelektrode; Zus. z. Anm. K. 19101. — Knickerbocker Trust Company, New-York; Vertr.: Karl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21b. K. 17783. Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. — Robert Krayn, Berlin, Oranienburgerstr. 58.

Kl. 21b. K. 19101. Sammlerelektrode. — Knickerbocker Trust Company, New-York; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinst. 3.

Kl. 21f. L. 12326. Vorrichtung zum selbstthätigen Ausschalten von an die Elektroden angelegten Heizkörpern für Elektrolyt-Glühlicht. — Dr. H. Lux, Berlin-Wilmersdorf, Kaiser-Allee 113, und Richard Adam, Berlin, Gobenstr. 7.

Kl. 21h. B. 25242. Elektrischer Ofen. — Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstr. 3.

Kl. 21f. B. 25959. Einrichtung zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Böhm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. R. 13814. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 13948. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 13814. Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 48a. B. 25650. Anodenträger für die elektrolytische Behandlung von Metallabfällen. — Herman Beeker, Paris; Vertr.: O. Lenz, Berlin, Schiffbauerdamm 30.

Ertellungen.

Kl. 12o. 114393. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen Salzen entsprechenden Säuren; Zus. z. Pat. 112630. — Dr. O. Helmers, Hamburg, Fuhlshüttelerstr. 174.

Kl. 12h. 114391. Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem. — R. Eycken, Lille, Ch. Leroy, Wasquehal, and R. Moritz, Lille; Vertr.: Dr. G. Krause, Cothen i. A.

Kl. 12h. 114193. Elektrodeneinrichtung. — The General Electrolytic Parent Company Limited, Farnworth in Widnes; Vertr.: C. H. Knoop, Dresden.

Kl. 12i. 114219. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. — H. & W. Pataky, Berlin.

Kl. 21b. 114026. Sammlerelektrode. — C. Siber, Berlin, Friedrichstr. 14.

Kl. 21f. 114241. Elektrische Lampe mit Nernst'schem Glühkörper. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 114242. Elektroden für Bogenlampen mit einem Zusatz von wenigstens 3 $^0/_0$ Metall- oder Metalloidsalzen. — H. Bremer, Neheim a. d. R.

Kl. 21h. 114027. Röhrenförmige elektrische Heizvorrichtung aus Kunststeinmasse. — J. F. Bachmann, A. Vogt, C. C. Weiner, Dr. J. Kirchner, A. König u. Dr. A. Jorg, Wien; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21h. 114028. Elektrisch beheizter rotierender Schmelztiegel — F. E. Hatch, Norway, V. St. A.; Vertr.: Carl O. Lange, Hamburg.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 8. 1. November 1900.

DIE ERNIEDRIGUNG DES GEFRIERPUNKTES DURCH MISCHUNGEN VON ELEKTROLYTEN.

Von *James Barnes.*

In einer Abhandlung, die im Laufe des letzten Winters dem Dalhousie College übergeben wurde, beschrieb Mr. E. H. Archibald die Experimente, welche er angestellt hatte, um die nach Professor Mac Gregors Methode erlangten Ionisationskoeffizienten für Mischungen von gleichmolekularen Lösungen zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion zu prüfen. Mit Hilfe dieser Koeffizienten und mit der Konstanten von Van 't Hoff berechnete er die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischungen; dann verglich er die berechneten mit den experimentellen Werten. Er fand, dass die Differenz zwischen diesen Werten im allgemeinen gleich dem arithmetischen Mittel aus den Differenzen zwischen den berechneten und experimentellen Werten der Erniedrigungen bei den entsprechenden einfachen Lösungen war; daher wurde die Prüfung für ausreichend gehalten. Auf Anregung von Professor Mac Gregor stellte ich ähnliche Experimente mit Mischungen nicht gleichmolekularer Lösungen, sondern mit Lösungen verschiedener Konzentrationen an. Die benutzten Elektrolyte waren Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure.

Bei Mischungen nicht gleichmolekularer Lösungen ist Mr. Archibalds Methode zur Prüfung der Ionisationskoeffizienten nicht anwendbar. Für derartige Mischungen war es daher nötig, eine Gleichung für die Erniedrigung des Gefrierpunktes mit Hilfe der Ionisationskoeffizienten aufzustellen.

In einer einfachen Lösung, welche n Gramm-Moleküle eines Elektrolytes pro Liter enthält, ist die Anzahl der dissoziierten Moleküle na, die der nicht dissoziierten $(1-a)n$, wenn man mit a den Ionisationskoeffizienten bezeichnet. Wenn ein Molekül dieses Elektrolyten in m Ionen zerfällt, so ist die Anzahl der freien Ionen nma; die Gesamtzahl der nicht dissoziierten Moleküle und freien Ionen in dieser Lösung beträgt:

$$(1-a)\,n + nma \text{ oder } n\,(1 + a\,(m-1))$$

Bei der Annahme, dass ein freies Ion dieselbe Wirkung auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes wie ein Molekül ausübt, und dass in einer Lösung die Moleküle so weit getrennt sind, dass keine Vereinigung derselben eintritt, erhält man, wenn man mit δ die Erniedrigung des Gefrierpunktes und mit M die molekulare Erniedrigung, d. h. die Erniedrigung, die durch ein Gramm-Molekül oder ein Gramm-Ion hervorgebracht wird, bezeichnet:

$$M = \frac{\delta}{n\,(1 + a\,(m-1))} \qquad (1)$$

Bei Mischungen einfacher Lösungen wurde die Erniedrigung $\triangle$ des Gefrierpunktes entsprechend der obigen Annahme durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\triangle = \left[M_1 \; N_1 \left(1 + a_1 \; (m_1 - 1) \right) + M_2 \; N_2 \left(1 + a_2 \; (m_2 - 1)\right) + \ldots \right] \qquad (2)$$

1, 2 etc. bezeichnen die Elektrolyten, m die Anzahl der Ionen, in die sich die Moleküle der entsprechenden Elektrolyten zerlegen, a die Ionisationskoeffizienten in der Mischung, N die Konzentrationen (in Gramm-Molekülen pro Liter) der Mischung bezüglich der entsprechenden Elektrolyten und M die Erniedrigungen, die durch ein Gramm-Molekul oder ein Gramm-Ion der nicht dissoziierten und dissoziierten Teile der entsprechenden Elektrolyten hervorgerufen werden. a wird in dieser Gleichung durch die zu prüfende Methode gegeben; m kann bei den gewählten Elektrolyten nur einen Wert haben, und N ist daher bekannt; aber welchen Wert M hat, ist zweifelhaft. Man fand für die einfachen Lösungen der drei angewandten Elektrolyte, dass die molekularen Erniedrigungen sich vergrösserten, je konzentrierter die Lösungen wurden. Dies scheint anzuzeigen, dass ein Molekül oder ein Ion, wenn es in Gegenwart einer grossen Anzahl von Molekülen und Ionen vorhanden ist, eine grössere Erniedrigung hervorbringt, als wenn es nur in einer kleineren Anzahl vorhanden ist. So wurde bei einer Lösung, die durch Mischen einfacher Lösungen verschiedener Elektrolyten hergestellt wurde, angenommen, dass, da die Anzahl der Moleküle oder Ionen die Wirkung, die ein Molekül oder ein Ion auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes hat, zu beeinflussen scheint, bei der durch ein Molekül oder ein Ion hervorgebrachten Erniedrigung, der Elektrolyt 1, der von Molekülen und Ionen dieses Elektrolyten 1 und der andern Elektrolyten 2, 3 etc. umgeben ist, denselben Wert haben würde, als wenn alle Moleküle und Ionen, die ihn umgeben, zum Elektrolyten gehörten. So ist in der oben erwähnten Formel M als gleich anzusehen den molekularen Depressionen in einfachen Lösungen von der Konzentration $N_1 + N_2 +$ etc.

Die Anwendung dieser Gleichung auf die Berechnung der Erniedrigung bei Mischungen wird für die obige Annahme und für die angewendeten Ionisationskoeffizienten sofort einen Beweis geben. Ich habe sie auf Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid angewendet. Diese Salze wurden wegen ihrer einfachen molekularen Struktur und der annähernden Gleichheit ihrer Ionisationsgrade gewählt. Dann auf Mischungen von Natriumchlorid und Salzsäure, die wegen ihrer einfachen Struktur und wegen des beträchtlichen Unterschiedes in ihrem Ionisationsgrade ausgewählt wurden. Drittens habe ich sie angewendet auf Mischungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure, die deswegen genommen wurden, um die Methode für die Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in einer Mischung von drei Elektrolyten zu prüfen.

Das folgende ist eine Uebersicht über die Arbeit, die dabei auszuführen war: 1) Reinigung der Materialien; 2) Konstruktion und Kalibrierung der bei den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit und den Gefrierpunkt benutzten Instrumente; 3) Herstellung einer Reihe von einfachen Lösungen der drei Elektrolyten; 4) Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0° C; 5) Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit bei 0° für die Reihen von einfachen Lösungen; 6) Berechnung der Ionisationskoeffizienten bei 0° aus den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit; 7) Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der einfachen Lösungen; 8) Berechnung der molekularen Erniedrigung für jede Lösung der drei Elektrolyten; 9) Bereitung einer Mischung von zwei und drei Elektrolyten; 10) Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischungen; 11) Bestimmung der Ionisationskoeffizienten der Elektrolyten in den Mischungen; 12) Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunktes in den Mischungen.

Diese Experimente wurden im Dalhousie College, Halifax, ausgeführt.

Materialien, Apparate und Methoden.

Die Salze und Säuren wurden von Merk bezogen. Die Salze wurden einmal umkrystallisiert; ihre Lösungen und auch die der Säuren hatten Werte für die Leitungsfähigkeit, welchen mit den von **Kohlrausch** angegebenen genügend übereinstimmten. Man nahm daher an, dass die Elektrolyten für den vorliegenden Zweck genügend rein waren. Das bei der Bereitung der Lösungen benutzte Wasser wurde nach der in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Methode gereinigt, es hatte bei 18° eine Leitungsfähigkeit von ungefähr 0.95×10^{-6}, ausge-

drückt in Kohlrauschs neuer Einheit (ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Die Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid wurden durch direktes Wägen hergestellt, nachdem die Salze zuerst bis zur Gewichtskonstanz im Luftbade getrocknet wurden. Die Lösungen von Salzsäure wurden volumetrisch mit einer Normal-Lösung von Kaliumhydroxyd mit Phenolphtalin als Indikator analysiert. Alle Buretten und Pipetten, die bei der Bereitung und Analyse dieser Lösungen gebraucht wurden, waren nach dem Gewicht des destillierten Wassers, welches sie ausfliessen liessen, kalibriert, die Flaschen nach dem Gewicht des Wassers, das sie bei 0° enthielten.

Die Beobachtungen über das spezifische Gewicht bei 18° der einfachen Lösungen und ihrer Mischungen wurden mit einem Pycnometer nach Ostwald-Sprengel gemacht. Diese Beobachtungen wurden angestellt, um Gewissheit zu erlangen, ob beim Mischen der einfachen Lösungen eine Volumveränderung eintritt. Man fand, dass bei Lösungen von der angewendeten Konzentration keine merkliche Aenderung eintrat, und nahm an, dass dasselbe bei 0° der Fall sein würde.

Die Leitungsfähigkeiten werden nach Kohlrauschs Methode mit Wechselstrom und Telephon bestimmt. Die Wheatstone'sche Brücke bestand aus vier Drähten, von denen aber nur zwei (100 und 1000 Ohm) benutzt wurden. Diese Drahte waren richtig bei 17,5° C. und hatten einen Temperaturkoefficient von 0·000267 fur $^1/_{100}$° für das Ohm. Die Temperaturkorrektion wurde angewendet, wenn die Beobachtungen im Keller, auf den wir unten zurückkommen werden, gemacht wurden.

Der Platin-Brücken-Draht wurde nach der von Stronhal und Bauro vorgeschlagenen Methode mit zehn deutschen Silberdrähten von gleicher Länge kalibriert. Ein von Ericson in Stockholm hergestelltes Telephon und ein nach einem Plan von Ostwald angefertigtes Induktorium, das ein hohes klares Zeichen gab, wurden angewendet. Für eine genauere Beschreibung des Pycnometers und der bei den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit benutzten Instrumente siehe meine Abhandlung, auf die ich mich oben bezogen habe.

Drei elektrolytische Zellen von zwei Typen werden benutzt. Eine U-förmige wurde für die stärkeren Lösungen der Salzsäure benutzt. Die beiden andern hatten die Form nach Arrhenius.

Die eine von diesen, deren Elektroden ungefähr $^1/_2$ cm auseinanderstanden, wurde für die schwaehen Lösungen, die bei der Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfahigkeit bei 0° angewendet wurden, benutzt; die andere, deren Elektroden ungefähr 5 cm von einander entfernt waren, für die starkeren Lösungen der beiden Salze. Die Elektroden waren sämtlich aus starkem Platinblech, das fest auf dem Platindraht und den Glasverbindungen haftete, so dass die einmal bestimmte Kapazitat der Zelle dieselbe blieb für eine ganze Reihe von Experimenten. Diese Elektroden wurden mit Platin überzogen in einer Lösung, welche nacb Lummer und Kurlbaums Vorschrift hergestellt wurde. Den Reduktionsfaktor von einer jeden dieser Zellen, durch den die beobachteten Leitungsfähigkeiten auf den von Kohlrauseh angewendeten Normalwert reduziert wurden, erhielt man, indem man die für zwei sorgfältig hergestellte Lösungen von Kaliumchlorid bestimmten Werte mit den von Kohlrausch angegebenen für dieselben Konzentrationen verglich. Die Angaben für die Bestimmung der Reduktionsfaktoren waren nur bei 18° bemerkbar; da aber die Zelle aus Glas war, so war ihr Wert bei 0° praktisch nicht verschieden von dem bei 18°.

Das Wasserbad, das bei den Beobachtungen über die Leitungsfahigkeit bei 18° benutzt wurde, war dasselbe, welches in meiner fruheren Abhandlung beschriebenist.

Für die Beobachtungen bei 0° wurde das Bad so geändert, dass die Temperatur dauernd auf 0° durch Eisstücke, die im Wasser schwammen, gehalten werden konnte, während das Wasser beständig in Bewegung gehalten wurde. Um zu verhindern, dass das Eis mit der Zelle in Berührung kam, wurde um dieselbe ein cylindrisches Drahtnetz von 17 cm Durchmesser gestellt, das bis 10 cm über den Boden des Bades reichte. Durch Hinzufugen oder Entfernen von Eisstücken aus dem Salzwasser konnte die Temperatur des Bades genügend lange leicht bis auf $^1/_{25}$° genau gehalten werden, um die Leitungsfahigkeit zu messen. Die Beobachtungen wurden in einem Erdgeschoss gemacht, in dem die Temperatur während der Wintermonate im allgemeinen unter 6° war. Das benutzte Thermometer war in $^1/_{500}$° geteilt und sein Nullpunkt wurde durch den Verfasser des Aufsatzes bestimmt. Jede Lösung hatte eine Temperatur von ungefähr 0°, bevor man sie in die Zelle brachte.

Die Methode zur Auffindung des Gefrierpunktes war im Prinzip dieselbe, wie sie

von Loomis vorgeschlagen worden ist. Das Bad war grösser, als das von Loomis gebrauchte und das Umrühren wurde mechanisch bewirkt.

Das benutzte Thermometer hatte die Form nach Beckmann. Es war in hundertstel Grade geteilt und konnte mit Hilfe eines kleinen Mikroskops, das sich auf einem aufrechten Gestell befand, bis auf $^{1}/_{1000}{}^{0}$ abgelesen werden. Dieses Thermometer war an einem bestimmten Platze seines Gestelles fest in dem Kork des inneren Gefriercylinders (die Gefriercylinder bestanden aus einem inneren und einem äusseren Cylinder; der innere enthielt die Lösung, deren Gefrierpunkt bestimmt wurde) befestigt, sodass seine Kugel 2 cm über dem Boden des Cylinders stand, wenn es benutzt wurde.

Der innere Gefriercylinder war 28 cm lang und hatte 2,8 cm Durchmesser; der äussere Cylinder war 25 cm lang und hatte einen Durchmesser von 3,15 cm. Die Dicke des Glases betrug ungefähr 1 mm, zwischen den beiden Cylindern befand sich ein Luftraum von ungefähr 1,5 mm. Dieser Raum war hinreichend, um die Bildung von Eis an der Wand des Cylinders zu verhindern. Der innere Cylinder wurde im äusseren durch zwei Streifen, einen oben, den andern unten, aufrecht gehalten. Diese Streifen verhinderten auch die gegenseitige Berührung der Wände. Die Länge der Cylinder gestattete, dass die Lösung gut in das Bad eingetaucht und dadurch fast von dem Einfluss der äusseren Temperatur freigehalten werden konnte.

Bei der Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung werden diese Cylinder mit einer Mischung von Salzwasser und Eis umgeben, die in einem Glasgefäss von 35 cm Höhe und 11 cm Durchmesser enthalten war (Schutzbad genannt). Der Deckel für dieses Gefäss wurde aus dem Schutzbad eines Beckmann-Apparates genommen. Das Glas des Gefässes war $^{1}/_{2}$ cm dick und wurde mit Asbestpappe umkleidet, damit die Einwirkung der Temperatur des Beobachtungsraumes verringert wurde. Es war nötig, dieses Bad auf eine konstante Temperatur innerhalb eines fünfzigstel Grades zu halten, wenn man Werte für den Gefrierpunkt, die bis auf weniger als $^{1}/_{1000}{}^{0}$ stimmen sollten, erhalten wollte. Man erreichte es dadurch, dass das Bad beständig in Bewegung gehalten wurde. Irgend eine Temperaturänderung wurde schnell durch ein Thermometer, das in fünfzigstel Grade geteilt war, angezeigt. Die Temperatur des Bades konnte durch Hinzufügen von Wasser, welches die Temperatur des Zimmers hatte, erhöht oder durch Eisstücke erniedrigt werden; Schnee war, wenn zu erlangen, vorzuziehen.

Der Platinrührer für den Gefriercylinder hatte die gewöhnliche Kreisform und hatte einen dünnen Platindraht, der gegen die Wand des Cylinders rieb und dadurch die Bildung von Eis verhinderte. Bei beständigem Umrühren hatte das Eis keine Neigung, sich zusammen zu ballen und zur Oberfläche zu steigen, sondern man konnte sehen, wie es sich durch die ganze Lösung in dünnen, glänzenden Partikeln bewegte. Der Umrührer des Schutzbades bestand aus einem dicken Kupferdraht mit zwei Ringen, dem einen für den oberen, dem anderen für den unteren Teil. Beide Umrührer wurden mechanisch durch einen von Henricis Heissluftmotoren bewegt, der ungefähr 3 cm von dem Gefrierpunktsapparat entfernt war. Durch einen leichten Riemen bewegte dieser Motor ein kleines hölzernes Rad, das sich über dem Schutzbad befand. Eine Stange verband dieses Rad mit einem Schieber auf einer vertikalen Leitstange; an diesem Schieber waren die beiden Umrührer befestigt. Durch Entfernung der Verbindungsstange von dem Centrum des Bades konnte die Wirkung des Umrührers verändert werden. Da ungefähr 70 ccm Lösung gebraucht wurden, war ein Kolbenhub von 11 cm nötig, damit der Ring des Umrührers in dem Gefriercylinder gerade den Boden berührte und ungefähr $^{1}/_{2}$ cm bis unter die Oberfläche der Lösung reichte. Auf diese Weise werden alle Lösungen gleichmässig umgerührt, und da der Gang der Maschine absolut gleichmässig war, wurde jede Lösung in genau derselben Weise umgerührt.

Ein anderes Glasgefäss von denselben Dimensionen wie das Schutzbad enthielt Salzwasser und Eis von ungefähr -10^{0} (es hiess das Gefrierbad); der Zweck dieses Bades war, die Lösung in dem Gefriercylinder auf ungefähr $0,3^{0}$ unter den Gefrierpunkt zu bringen.

Der Hammer einer gewöhnlichen elektrischen Glocke wurde benutzt, um an das Thermometer zu schlagen. Der Strom einer Edison-Lalande-Zelle war genügend stark, um schnelle und kräftige Schläge hervorzurufen.

Die Methode von Raoult wurde angewendet, um die Erhebung über die Temperatur des Schutzbades, der konvergenten Temperatur dieses Apparates, zu bestimmen, d. h. die Temperatur, die schliesslich angenommen wird von einer Lösung, die umgerührt worden ist und kein Eis mehr hat,

wenn sie mit dem Schutzbad dieselbe Wärme hat. Den Gefrierpunkt des Wassers erhielt man zuerst. Das bei dieser Beobachtung gebildete Eis wurde dann geschmolzen, die Gefrierzylinder enthielten das Wasser, das in das Schutzbad zuruckging, und das Umrühren begann. Mit dem Schutzbad, das beständig auf 0° gehalten wurde, fiel die Temperatur des Wassers in den Gefrierzylindern zuerst schnell, dann langsamer, bis sie bei 0,05° constant blieb. Dieses Experiment wurde mit demselben Resultate wiederholt; man erfuhr es, dass die konvergente Temperatur 0,05° über der Temperatur des Schutzbades lag. Deshalb wurde bei allen Experimenten die Temperatur des Schutzbades so eingerichtet, dass sie 0,05° unter dem Gefrierpunkt der Lösung lag. Man fand auch mit Wasser, dass das Schutzbad erforderte, dass es diesen selben Wert unter dem Gefrierpunkt (0,05°) war, damit der Wert des Gefrierpunktes, der mit einer sehr kleinen Menge Eis bestimmt war, mit dem mit einer grossen Menge erhaltenen übereinstimmte.

Die Methode zur Ausführung einer Beobachtung über den Gefrierpunkt war folgende: Der Gefrierzylinder wurde mit der Lösung bis zu einer Marke am Glas (ungefähr 70 ccm) gefüllt. Dann wurde er in das Gefrierbad gebracht, wo er blieb, bis die Temperatur durch beständiges Rühren auf ungefähr 0,3° unter den Gefrierpunkt der Lösung erniedrigt war; dieser Punkt wurde durch ein vorhergehendes Experiment bestimmt. Die Gefrierzylinder wurden jetzt schnell in das Schutzbad, das die verlangte Temperatur (0,05° unter dem Gefrierpunkt der Lösung) hatte, gebracht, und das Umrühren begann. Nach zehn Minuten, in welcher Zeit die Lösung innerhalb 0,1° ihres Gefrierpunktes gestiegen war, wurde ein kleiner Eiskrystall durch eine Glasröhre im Korken eingeführt. Als die Eispartikel sich allmählich durch die Lösung bildeten, stieg das Quecksilber im Thermometer und nahm nach ungefähr einer Minute eine feste Stellung ein. Dann begann das Klopfen und wurde eine halbe Minute fortgesetzt; dann liess man das Klopfen und Umrühren aufhören und las mit Hilfe des Mikroskops ab. Nach nochmaligem Umrühren und Klopfen las man das Thermometer noch einmal ab; diese Ablesung sollte die erstere kontrollieren. Man trug Sorge, das Schutzbad während dieser beiden Beobachtungen beständig auf der erlangten Temperatur zu halten. Die Cylinder wurden jetzt entfernt, das Eis geschmolzen und dieselbe Operation für eine zweite Beobaehtung wiederholt.

Da eine Aenderung im Luftdruek eine entsprechende Aenderung am Thermometer verursacht hätte, so wurde der Gefrierpunkt des benutzten Wassers alle drei Stunden bestimmt.

Die Temperatur des Zimmers wurde so niedrig und so gleichmässig als möglich während der Experimente gehalten, und keine Beobachtung wurde bei einer Temperatur von mehr als 5° C. gemacht.

Da das Gefrieren meiner Lösungen ungefähr 0,1° unter dem Gefrierpunkt begann, war das gebildete Eis so gering, dass die gewöhnlich für die Aenderung in der Konzentration und daher auch in der Erniedrigung angewendete Korrektion innerhalb der Fehlergrenze liegt. Daher sind die Resultate ohne Korrektionen angegeben.

Einfache Lösungen.

Bei den Elektrolyten KCl, NaCl und HCl ist nur ein Weg möglich, um ihre Moleküle zu dissozieren, nämlich in zwei Ionen, daher reduziert sich Gleichung (1) auf

$$M_n = \frac{\delta}{n(1+a)} \qquad (3)$$

Für die Bestimmung der Werte von M sind die andern Grössen δ, n und a aus Beobachtungen über einfache Lösungen erlangt; man nahm an, dass a gleich ist dem Verhältnis der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit zu der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung. Da die Lösungen eine Temperatur von ungefahr 0° bei der Bestimmung des Gefrierpunktes hatten, mussten die Ionisationskoefficienten bei annahernd derselben Temperatur bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurden Messungen über die Leitungsfähigkeit bei 0° gemacht, und zwar an Lösungen von der benutzten Konzentration bei den Beobachtungen über den Gefrierpunkt und auch von sehr verdunnten Lösungen der Elektrolyten.

Die letzteren Messungen sind erforderlich für die Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0°.

Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0°.

Eine Reihe von einfachen Lösungen, deren Konzentration für die Salze von 0,01—0,0001, für die Säure von 0,01—0,001 schwankte, wurde hergestellt und die Leitungsfähigkeiten bei 18° und bei 0° gemessen. Die Leitungsfähigkeit des Wassers, das bei der Bereitung dieser Lösungen ge-

braucht wurde, wurde bei beiden Temperaturen gemessen und sein Wert in jedem Fall von der Leitungsfähigkeit der Lösung abgezogen. Grosse Sorgfalt wendete man an, um mit diesen verdünnten Lösungen gute Resultate zu erhalten. Die Elektroden wurden durchgängig mit einem Teil der Lösung gewaschen, bevor sie in die Zelle gebracht wurden. Die Lösungen und das benutzte Wasser wurden so wenig als möglich der Luft ausgesetzt, die Messungen wurden unmittelbar nach Herstellung der Lösung ausgeführt. Die Messungen wurden dreimal wiederholt, und das Mittel der erlangten Werte wurde als der wahrscheinlichste Wert angenommen.

Die folgende Tafel I giebt die so erhaltenen Werte und das Verhältnis $\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$, wo μ_{18} und μ_0 die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei 18° respektive 0° sind. Die Konzentrationen sind in Gramm-Molekülen pro Liter bei 0° ausgedrückt und die spezifischen Leitungsfähigkeiten in Ausdrücken dieser Einheit und Kohlrauschs neuer Einheit der Leitungsfähigkeit.

Tafel I.

Konzentration	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei 18° (μ_{18})	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei 0° C. (μ_0)	$\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$
KCl (74,59,			
.010	1224	775	.367
.005	1244	787	.367
.001	1278	809	.367
.0005	1284	814	.366
.0002	1293	821	.366
.0001	1298	824	.365
NaCl (58,50)			
.010	1028	638	.379
.005	1049	651	380
.001	1075	664	.382
.0005	1084	670	.382
.0002	1094	676	.382
.0001	1098	679	.383
HCl (36,49)			
.010	3706	2595	.300
.005	3731	2608	.301
.002	3753	2625	.301
.001	3757	2626	.301

Das Verhältnis $\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$ scheint grösser zu werden, je mehr sich die Konzentration verringert, mit Ausnahme des Kaliumchlorids, wo es kleiner wird. Diese Eigentümlichkeit zeigen auch die Werte, die mit Hilfe von Déguisnes Angaben berechnet sind. Die Uebereinstimmung zwischen den Werten für die Leitungsfähigkeit bei 0° von Déguisne und dem obigen für die Lösungen von der Konzentration .01 ist sehr gut, nicht so bei den verdünnten Lösungen. Es war nicht möglich, übereinstimmende Resultate mit Lösungen von grösserer Verdünnung als die obigen zu erlangen. Das Verhältnis scheint jedoch einen konstanten Wert zu erreichen in diesen verdünnten Lösungen, und der Verfasser hat angenommen, dass der Wert dieses Verhältnisses für die Lösung mit der Konzentration .0001 für die Salze und .001 für die Säure für unbegrenzte Verdünnung gelten würde.

Tafel II giebt die Werte der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0°, wie sie aus Kohlrauschs Werten bei 18° mit Hilfe der obigen Verhältnisse erhalten sind. Die Leitungsfähigkeiten sind wie in Tafel I ausgedruckt.

Tafel II.

Elektrolyt	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei unbegr. Verd.	
	für 18° C.	für 0° C.
KCl	[1]1312	833
NaCl	[1]1103	682
HCl	[2]3774	2638

Bestimmung der Ionisationskoeffizienten bei 0° für einfache Lösungen.

Zu diesem Zweck musste man die spezifischen Leitungsfähigkeiten bei 0° für Reihen von einfachen Lösungen eines jeden Elektrolyten finden. Diese Werte für die Leitungsfähigkeit sind auch nötig, um die Kurven zu zeichnen, die das Verhältnis zwischen der Konzentration und der Leitungsfähigkeit zeigen. Die Kurven werden gebraucht bei der Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in den Mischungen.

Tafel III enthält die beobachteten Werte und auch die damit berechneten Ionisationskoeffizienten. Die Konzentrationen sind in Gramm-Molekülen pro Liter bei 0° C. ausgedrückt und die Leitungsfähigkeit in Ausdrücken von Kohlrauschs neuer Einheit.

Tafel III.

Konzentration (n)	Spez. Leitungsfäh. bei 0°C. (k)	Ionisationskoeff. bei 0°C. (a)
	KCl	
.03	22.73	.910
.05	37.15	.892
.08	58.32	.875
.10	71.83	.862
.20	138.5	.832
.30	204.5	.849
.40	268.1	.804
	NaCl	
.03	18.34	.896
.05	29.92	.877
.08	46.93	.860
.10	58.03	.850
.20	111.2	.815
.30	161.0	.787
40	208.9	.765
	HCl	
.03	76.43	.966
.05	126 1	.956
.08	198.9	.942
.10	246.1	.933
.20	480.3	910
.30	710.6	.898
.40	933.4	.884

Bestimmung der Werte von μ.

Die folgende Tafel IV enthält die Werte der Erniedrigung des Gefrierpunktes der einfachen Lösungen. Diese Werte, die das Mittel von drei Beobachtungen sind, sind bis auf vier Dezimalen gegeben. Sie enthält auch die Werte der Erniedrigung (M) die durch jedes Gramm-Molekül oder Gramm-Ion des Elektrolyten in der Lösung hervorgebracht wird, und die nach Gleichung (3) mit den in dieser und in Tafel III gegebenen Angaben berechnet sind. Die Konzentrationen sind wie in den vorhergehenden Tafeln ausgedrückt und die Erniedrigungen nach der Thermometerskala von Celsius.

Wenn man die Werte von Loomis für die Erniedrigung des Gefrierpunktes mit diesen Werten vergleicht, so zeigt sich, dass in vielen Fällen die Uebereinstimmung sehr gut ist. Die Kurve, die gebildet wird, wenn man die durch die obigen Werte gegebenen Punkte verbindet, liegt etwas über der, die man aus den Werten von Loomis erhält. Wie schon oben erwähnt ist, wächst die molekulare Erniedrigung an, je stärker die Lösungen werden.

Tafel IV.

Konzentration (n)	Erniedrigung des Gefrierpunkts (δ)	Molekulare Erniedrigung (μ)
	KCl	
.03	.1060	1.85
.05	.1752	1.85
.08	.2776	1.85
.10	.3458	1.86
.20	.6795	1.86
.30	1.0171	1.86
.40	1.3487	1.87
	NaCl	
.03	.1072	1.89
.05	.1768	1.88
.08	.2824	1.90
.10	.3515	1.90
.20	.6885	1.90
.30	1.0292	1.92
.40	1.3646	1.93
	HCl	
.03	.1078	1.83
.05	.1786	1.83
.08	.2835	1.83
.10	.3552	1.84
.20	.7138	1.87
.40	1.4553	1.93

Nach der Theorie von Van't Hoff sollte der Wert für die molekulare Erniedrigung 1.86 sein. Loomis fand experimentell, dass bei einer grossen Zahl von Nichtelektrolyten in wässriger Lösung die molekulare Erniedrigung 1.86 für die verdünnten Lösungen war. Bei den oben benutzten Elektrolyten, deren Ionisationskoeffizienten nach der Methode der Leitungsfähigkeit bestimmt sind, sind die Werte für die molekulare Erniedrigung um diesen Wert gruppiert. Die Divergenz von diesem Wert kann teilweise durch die Bemerkung des zweifelhaften Wertes für die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung fur 0°, die bei den Berechnungen der Ionisationskoeffizienten angewendet sind, verschuldet werden.

Mischungen von Lösungen von zwei Elektrolyten.

Da gleiche Volumina einfacher Lösungen von zwei Elektrolyten, die ein Ion gemeinsam haben, gemischt wurden und die Moleküle der angewendeten Elektrolyten sich in zwei Ionen zerlegen, reduziert sich Gleichung (2), da keine Volumenveränderung beim Mischen eintritt, auf

$$\Delta = {}^1/_2\,[M_1\, n_1\, (1 + a_1) + M_2\, n_2\, (1 + a_2)] \quad (4)$$

n_1 und n_2 sind die Konzentrationen der entsprechenden einfachen Lösungen. Für die Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischung durch diese Gleichung ist n bekannt, a erhält man durch die Modifikation von Professor Mac Gregors Methode, die in meiner vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, M in der Weise, auf die oben verwiesen ist.

Resultate der Berechnungen.

Tafel V giebt die Angaben, die für die Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und von Natriumchlorid und Salzsäure nötig sind. Sie zeigt auch die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten. Die Konzentrationen, die molekularen Erniedrigungender entsprechenden Lösungen und die Erniedrigungen des Gefrierpunktes der Mischungen sind wie in Tafel IV ausgedrückt.

Tafel V.

Konzentrationen, Lösungen bei 0°C.		Ionisationskoeffizienten in Mischung bei 0°		Molek. Erniedrigung in Mischung		Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischung		Differenz
KCl (n_1)	NaCl (n_2)	KCl (a_1)	NaCl (a_2)	KCl (M_1)	NaCl (M_2)	Beob. Wert	Berech. Wert	
.05	.03	.902	.886	1.85	1.89	.1406	.1415	+ .0009
.05	.06	.890	.878	1.85	1.89	.1942	.1937	− .0005
.05	.08	.883	.866	1.85	1.90	.2283	.2289	+ .0006
.05	.10	.878	.863	1.85	1.90	.2648	.2638	− .0010
.05	.20	.854	.834	1.86	1.90	.4361	.4345	− .0016
.05	.40	.829	.807	1.86	1.90	.7709	.7716	+ .0007
.30	.03	.840	.825	1.86	1.90	.5661	.5655	− .0006
.30	.06	.838	.820	1.86	1.90	.6164	.6167	+ .0003
.30	.08	.835	.818	1.86	1.90	.6519	.6501	− .0018
.30	.10	.833	.816	1.86	1.90	.6856	.6840	− .0016
.30	.20	.827	.798	1.86	1.91	.8546	.8531	− .0015
.30	.40	.813	.775	1.87	1.93	1.1924	1.1937	+ .0013
.05	.03	.883	.960	1.89	1.83	.1436	.1428	− .0008
.05	.05	.877	.958	1.89	1.83	.1786	.1783	− .0003
.05	.08	.866	.952	1.90	1.83	.2307	.2315	+ .0008
.05	.10	.860	.947	1.90	1.83	.2654	.2665	+ .0011
.05	.20	.836	.924	1.90	1.85	.4438	.4432	− .0006
.05	.40	.800	.908	1.91	1.88	.8057	.8034	− .0023
.30	.03	.825	.919	1.90	1.86	.5752	.5738	− .0014
.30	.05	.824	.919	1.90	1.86	6103	.6090	− .0013
.30	.08	.820	.919	1.90	1.87	.6617	.6624	+ .0007
.30	.10	.815	.918	1.90	1.87	.6984	.6967	− .0017
.30	.20	.797	.907	1.91	1.89	.8748	.8755	+ .0007
.30	.40	.770	.894	1.93	1.93	1.2450	1.2436	− .0014

Es ist schwierig, die Fehlergrenze bei den obigen Beobachtungen abzuschätzen. Die beobachteten Werte sind in allen Fällen Mittel von wenigstens drei Beobachtungen.

Es liegen auch viele Fehlerquellen in den Berechnungen, sie lassen keine genaue Wertbestimmung annehmen. Nach roher Schätzung wird die Fehlergrenze bei Berechnung und Beobachtung ungefähr 0.0015° betragen.

Wenn diese Schätzung annähernd genau ist, dann zeigt die obige Tafel, dass die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten vollkommen ausreichend ist für Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid einerseits und Natriumchlorid und Salzsäure andererseits.

Mischungen von Lösungen dreier Elektrolyten.

Da bei Mischungen von drei Elektrolyten gleiche Volumina einfacher Lösungen gemischt wurden und keine Volumveränderung eintrat, und da jedes Molekül dieser Elektrolyten in zwei Ionen zerfällt, bekommt Gleichung (2) folgende Form:

$$\Delta = {}^1/_3\,[M_1 n_1 (1 + a_1) + M_2 n_2 (1 + a_2) + M_3 n_3 (1 + a_3)] \qquad (5)$$

n sind die Konzentrationen der Lösungen, M erhält man wie oben, a wird nach der unten angegebenen Methode bestimmt.

Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in Mischungen von drei Elektrolyten.

Professor Mac Gregor hat gezeigt, wie man Gleichungen finden kann, die genugen zur Auffindung der Ionisationskoeffizienten in einer Mischung von Elektrolyten, die ein Ion gemeinsam haben, und wie man sie durch einen graphischen Prozess lösen kann. Bei einer Mischung von zwei Elektrolyten habe ich, auch im vorliegenden Fall, Professor Mac Gregors Gleichungen so umgeformt, dass sie in den Werten für die örtlichen Leitungsfähigkeiten und Konzentrationen ausgedruckt werden.

Bei Mischungen von drei Elektrolyten sind die umgeformten Gleichungen folgende:

$$k_1 = \frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 2}} k_2 = \frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 3}} k_3 \qquad (6)$$

$$\frac{N_1}{C_1} + \frac{N_2}{C_2} + \frac{N_3}{C_3} = 1 \qquad (7)$$

$$\left.\begin{array}{l} k_1 = f_1 (C_1) \\ k_2 = f_2 (C_2) \\ k_3 = f_3 (C_3) \end{array}\right\} \qquad (8)$$

1, 2 und 3 bezeichnen die Elektrolyten, k die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Elektrolyten in den Gegenden, die sie in der Mischung einnehmen (die Leitungsfähigkeiten haben denselben Wert wie in einfachen Lösungen von gleichen Konzentrationen), μ_∞ die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung, n die Konzentrationen der Mischungen mit Bezug auf jeden einzelnen Elektrolyten, C die örtlichen Konzentrationen, die bei verdünnten Lösungen die Konzentrationen der isohydrischen Lösungen sind. Wir haben so sechs Gleichungen zur Bestimmung von drei k und drei C.

Diese Gleichungen können auf graphische Weise gelöst werden. Zuerst werden die spezifischen Leitungsfähigkeiten des Elektrolyten 2 (k_2) mit der Konstanten $\frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 2}}$ multipliziert und die des Elektrolyten 3 (k_3) mit $\frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 3}}$. Die Gleichungen (8) werden jetzt angewendet, um Kurven zu zeichnen, die als Abscissen die Werte der spezifischen Leitungsfähigkeiten und die entsprechenden Werte der Konzentration als Ordinaten haben. Man findet drei Punkte auf jeder Kurve, die eine gemeinsame Abscisse haben, entsprechend den Gleichungen (6) und Ordinaten (C_1, C_2, C_3), deren Werte, wenn man sie in Gleichung (7) einsetzt, diese Gleichung lösen. Nach dieser Methode haben wir k_1, C_1, C_2, C_3 gefunden, k_2, k_3 erhält man leicht aus den Gleichungen (6) a, die Ionisationskoeffizienten in den Mischungen werden dann nach der Gleichung $a = \frac{k}{\mu_\infty c}$ bestimmt.

Resultate der Berechnungen.

Die folgende Tafel VI enthält die Resultate der Berechnungen nach Gleichung (5), ferner die experimentellen Werte, die man aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischungen von Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure enthielt. In allen Kolumnen sind die Resultate wie in Tafel V ausgedrückt.

Die berechneten Werte in dieser Tafel haben einen grösseren möglichen Fehler als in Tafel V, da sie eine grössere Anzahl von experimentellen Daten verlangten. Bei den beobachteten Werten ist der mögliche Fehler derselbe wie vorher. Wenn man die vielen Fehler-Quellen bei beiden Werten in Betracht zieht, so ist die Uebereinstimmung zwischen ihnen vollkommen ausreichend.

Tafel VI.

Konzentrationen, Lösungen bei 0°			Ionis.-Koeff. i. d. Mischung bei 0°			Molek. Erniedrig. i. d. Mischung			Erniedr. d. Gefrierp. d. Mischung		Differenz
KCl (n_1)	NaCl (n_2)	HCl (n_3)	KCl (a_1)	NaCl (a_2)	HCl (a_3)	KCl (M_1)	NaCl (M_2)	UCl (M_3)	Beob. Wert	Berechn. Wert	
.05	.06	.05	.890	.874	.962	1.85	1.89	1.83	.1878	.1892	+ .0014
.05	.10	.08	.875	.860	.944	1.85	1.90	1.83	.2712	.2705	— .0007
.05	.20	.10	.853	.838	.931	1.86	1.90	1.85	.4070	.4094	+ .0024
.30	.08	.10	.840	.825	.919	1.86	1.90	1.86	.5515	.5537	+ .0022
.30	.10	.20	.833	.814	.913	1.86	1.90	1.87	.6952	.6943	— .0009
.30	.20	.30	.821	.790	.904	1.86	1.91	1.89	.9290	.9274	— .0016

Folgerungen.

Die obigen Resultate zeigen, dass es möglich ist, bei Mischungen von Lösungen aus Kaliumchlorid und Natriumchlorid, aus Natriumchlorid und Salzsäure und aus allen dreien die Erniedrigung des Gefrierpunktes innerhalb der Fehlergrenze, die durch Beobachtung und Berechnung bedingt wird, vorherzubestimmen. Dazu bedarf man der Ionisationskoeffizienten, die man auf die oben erwähnte Methode erhalten hat, und der Annahme, dass die molekulare Erniedrigung eines Elektrolyten in einer Mischung dieselbe ist, wie in einer einfachen von derselben Konzentration.

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DEM VIERTEN INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS. (Schluss.)

Dritter Sitzungstag.

Präsident: Herr Moissan; Vize-Präsident: Herr Gall.

Herr Moissan hat durch Anwendung der Wirkung des reinen Kohlenstoffes auf Calcium und auch durch diejenige des Acetylens auf Calcium-Ammonium sehr reines Calcium-Carbid erhalten, das sehr genau der Formel CaC_2 entspricht. Dieses Produkt ist unter Umständen eine farblose krystallisierte Substanz.

Herr Moissan giebt eine zweite Mitteilung über die Carbide von Neodym, von Praseodym und von Samarium, die er durch Reduktion der Oxyde mittels Kohle im elektrischen Ofen erhalten hat. Diese Carbide geben mit Wasser feste und flüssige Verbindungen und ein an Acetylengas reiches Gemisch, das ausserdem Aethylen, Methan und Wasserstoff enthält.

Bericht des Herrn Gall: Industrie des Calcium-Carbids in Frankreich. Nach einigen allgemeinen Betrachtungen uber die Carbid-Industrie berichtet Herr Gall über die verschiedenen Teile seines Vortrages, der die Erzeugung des elektrischen Stromes, die Rohstoffe, die Elektroden, die angewendeten Oefen, die Kraft des Wassergefälles umfasst, und schliesst, indem er den Kongress aufmerksam macht, dass es von Interesse wäre, wenn man eine einzige Methode der Analyse des industriellen Carbids anwendete, und dass auch eine Analyse der von den verschiedenen Carbidsorten gelieferten Gase wichtig sei.

Bericht des Herrn Lacroix: Wasser- und Eisenbahntransport des Calcium-Carbids. Die Bedingungen des Carbid-Transportes in Frankreich und im Ausland sind nach einander von Herrn Lacroix geprüft worden, der folgendermassen schliesst: Die Tarife sind erdrückend hoch, wenn man sie mit dem Werte der transportierten Ware vergleicht, andererseits wäre es wünschenswert, dass ein einheitlicher Tarif auf allen französischen Eisenbahnen für diese Ware ein-

geführt würde, die bedeutend weniger Gefahr darhietet als die Petroleum-Fahrikation z. B., welche unvergleichbar gefährlicher ist. Ferner müsste man die Schiffahrtsgesellschaften ersuchen, die Frage wohl zu prüfen, damit die französische Industrie die ausländische Konkurrenz, welche schon schwer auf ihr liegt, siegreich bestehen kann.

Herr Gall hebt die Wichtigkeit dieser Fragen für die Lebensfähigkeit der Carbid-Industrie hervor und bittet die Mitglieder des Kongresses, sich den Ausführungen des Herrn Lacroix anzuschliessen.

Bericht des Herrn Sahatier, der das Resultat seiner interessanten Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Metalle auf das Acetylen und die Anreicherung des Acetylens mit Wasserstoff bei Gegenwart desselben auseinandersetzt.

Herr Jourchotte heschreiht einen Acetylen-Apparat seines Systems, bei welchem das Wasser an das Carhid herantritt, und der charakteristisch ist durch die Anordnung des Gaserzeugers mit Wasserkammern und mit Kühlvorrichtung durch Wasserzirkulation; ferner sind automatische Vorkehrungen ohne mechanische Organe sowohl bei der Erzeugung des Acetylens als auch bei der Reinigung des Gases verwendet. Ausserdem fehlt jede Zirkulation des Gases in den ausseren Röhren, welche in den Apparat hineinführen,

Herr Nicola Tesla zeigt eine Reihe von Apparaten seiner Erfindung, um die Bildung des Ozons unter dem Einfluss des elektrischen Funkens und Ozons zu demonstrieren.

Herr Deroy heschreibt einen von ihm erfundenen Apparat, der aus zwei das Carbid enthaltenden Generatoren hesteht. Das Carbid befindet sich in über einander liegenden Fächern, welche automatisch nach einander von dem aus einem Mariotte'schen Gefäss kommenden Wasser gespeist werden.

Die Wasserzufuhr wird durch Ausgleichung der zwischen dem Generator und dem Gasometer herrschenden Drucke reguliert.

Herr Ed. Fouché entwickelt das Verfahren dieser Gesellschaft. Das Acetylen wird unter einem Druck von 10 kg in Stahlgefassen aufgespeichert, welche mit porösen und mit Aceton imprägnierten Steinen versehen sind. Das Vorhandensein des Acetons einerseits und der porösen Masse andrerseits heseitigt ganz und gar jede Explosionsgefahr. Derartige Recipienten enthalten an Acetylengas das 100fache ihres Volumens und können 50 mal mehr Licht liefern als das alte transportahle Gas unter demselben Druck. Bei dem gleichen Gewicht können sie 3 his 20 mal mehr Licht als die Akkumulatoren geben.

Herr Fouché giebt verschiedene Details an über industrielle Anwendungen dieses Verfahrens und schliesst mit einigen Versuchen bei Beleuchtung mit freier Flamme und mit den Gasbrennern „Sirius".

Herr Gall fragt an, welches das Verhältnis des durch das Acetylen mitgerissenen Acetons ist.

Herr Fouché antwortet, dass die Kosten dieses mitgerissenen Acetons 0,5 bis 0,6 Fr. pro Kubikmeter betragen.

Sitzung vom Donnerstag, 26. Juli.

Bericht des Herrn Minet: Die Elektrochemie im Jahre 1900.

Der augenhlickliche Stand der elektrochemischen Industrien in Frankreich und im Auslande ist Besorgnis erregend.

Herr Peyrusson zeigt einen Elektrolyseur, der eine wohlgeregelte und gleichförmige Wirkung auf die Elektrolyse ausübt, wodurch die Bildung der Isomeren vermieden wird.

Herr Clerc: Bericht über die elektrischen Oefen und über die Produktion der Metalle und Legierungen im elektrischen Ofen. Man soll jedes zu komplizierte und zu viele feine Mechanismen enthaltende System verwerfen und vor allem den elektrischen Bogen als eine Wärmequelle hetrachten.

Herr Clerc wünscht, dass die Elektrometallurgie der Carbid- und Aluminium-Industrie nachkommt.

Herr Clerc: Produktion der Metalle im elektrischen Ofen. Er hat seine Arbeiten ausgedehnt auf die Fabrikation des Eisen-Chroms und seine Reinigung und hat Eisen-Chrom mit hohem Kohlenstoffgehalt und reines Eisen-Chrom erhalten.

Herr Lebeau: Er zieht aus den Untersuchungen des Herrn Moissan die Folgerung, dass die Reduktion des Siliciums durch Kohle Carborundum und sogar reines Silicium ergehen kann.

Seine eigenen Versuche über die Behandlung des Smaragdes haben ihn zu einem bedeutenden industriellen Resultat geführt. Die Reduktion dieses natürlichen Silikates durch Kohle giebt fast reines geschmolzenes Silicium; das Produkt enthält bis 98 % des letzteren.

Herr Guntz fügt hinzu, dass das geschmolzene Silicium, das wahrscheinlich durch einen analogen Prozess dargestellt wird, augenhlicklich in Deutschland im Handel ist.

Bericht des Herrn Palmaer: Ausbeutung der Triebkräfte in Schweden.

Schweden besitzt vier Carbidwerke, die mit etwa 1000 und 5000 P. S. arbeiten. Zwei Fabriken fabrizieren Chlorkalium. Eine erzeugt Pottasche und Chlor.

Herr Gall: Wird die Pottasche sehr konzentriert, erhalten und wird das Verfahren auf Quecksilber angewandt?

Herr Palmaer: Eine schwache Konzentration ergiebt ein Produkt von 50%. Das Verfahren ist wohl dasselbe wie beim Quecksilber, aber mehr oder weniger modifiziert.

Herr C. Zenghelis hat über die Veränderungen des elektrischen Potentials während der chemischen Reaktionen berichtet. Mehrere dieser Reaktionen, deren Natur man durch die Analyse und Thermochemie nicht konstatieren konnte, hat man mittels des Elektrometers bestimmt.

Die Lösungen des Zink in Alkalihydroxyden, welche sich beim Erwärmen zersetzen, zersetzen sich auch in der Kälte. Er hat dies durch einen Versuch bestätigt, indem er sie im Kalten aufbewahrte. (15 Stunden für Lösungen 0,1 N und 12 Tage für Lösungen 0,5 N.)

Schliesslich ist es ihm mittels des Elektrometers gelungen, quantitativ die ein Salz zusammensetzenden Elemente zu bestimmen, indem er die elektromotorische Kraft bestimmte, die in dem Augenblick erzeugt wird, in welchem man einen Draht oder einen Streifen des in der Lösung befindlichen Metalls eintaucht.

Er hat diese Methode angewandt zur quantitativen Bestimmung des in einer Lösung enthaltenen Silbernitrates und zur quantitativen Bestimmung des im Urin enthaltenen Zuckers. Die erhaltene Annäherung war 1 pCt.

Herr Hubon teilt die Darstellung und die Eigenschaft des Acetylenrusses mit.

Herr Hollard: Principien der elektrolytischen Analyse und der Analyse des industriellen Kupfers. Man hat bei der elektrolytischen Analyse zu oft auf der Trennung der Metalle bestanden, die auf den Differenzen der Polarisationsspannungen ihrer Salze basiert. Dieses Princip ist falsch bei einer Analyse, wo die Polarisationsspannung von der Konzentration des Metalles abhängt und wo die Konzentration in jedem Augenblicke abnimmt in dem Masse, wie das Metall sich zersetzt. Man wird indessen dieses Princip da anwenden können, wo die Unterschiede der Polarisationsspannungen ziemlich gross sein werden, um sich nicht infolge der Verminderung der Konzentration des Bades gegenseitig aufzuheben; daher ruhrt eine erste Einteilung der Metalle in Gruppen. In jeder dieser Gruppen wird man versuchen, die Metalle zu trennen, indem man eins oder mehrere derselben zu „komplexen" Ionen macht; alsdann wird entweder der elektrische Niederschlag nicht stattfinden können, oder, wenn das komplexe Ion teilweise gelöst ist, der Niederschlag stattfinden, aber mit einer Polarisationsspannung, die in Bezug auf diejenige der andern Metalle gross genug sein kann, damit die Trennung ermöglicht wird.

Herr Hollard spricht hierauf von dem Einfluss der Intensität und der Dichtigkeit des Stromes auf die Analyse und zeigt ein neues System von Elektroden.

Die Methode der Analyse des industriellen Kupfers von Herrn Hollard ist eine Anwendung der vorherbeschriebenen Prinzipien.

Vierter Sitzungstag.

Präsident: Dr. Leblanc; Vize-Präsident: Gall:

Herr Marie zeigt eine Methode der elektrolytischen Gewichtsbestimmung der unlöslichen Bleiverbindungen, wie des Sulfates oder der Chromate. Diese Salze werden in Salpetersäure gelöst, der man salpetersaures Ammoniak zusetzt. Herr Marie schlägt vor, diese Methode zur Analyse der zahlreichen industriellen bleihaltigen Silikate anzuwenden. Es genügt, die Verbindungen mit Flusssäure und Schwefelsäure aufzulösen und das entstehende Sulfat nach der oben beschriebenen Methode zu behandeln.

Herr Leblanc schlägt vor, in der Elektrochemie einheitliche fundamentale Bezeichnungen einzuführen.

Herr Gall bemerkt, dass diese Frage zu verwickelt ist, um ohne vorhergehende Vorbereitung in einer Sitzung des Kongresses behandelt zu werden, und schlägt die Ernennung einer Kommission vor, welche auf dem nächsten Kongress über diesen Gegenstand Bericht erstattet. Dieser Vorschlag wird angenommen, und eine Kommission ernannt, welche folgende Mitglieder enthalt: Die Herren Moissan, Blondin, Guntz, Hollard, Gall, Lippmann, Leblanc, Claassen, Etard, Palmaer, Brochet, Lebeau, Müller, Marie. Die Mitteilungen über diesen Gegenstand werden an diese Kommission gesandt.

Herr Verbno-Laszczynski erstattet einen Bericht bezüglich der Metalloxyde, welche in den Zink- und Alkali-

Elementen zur Depolarisation angewandt werden, und zeigt einen Akkumulator aus Zink, Alkali und Nickel.

Herr Commelie erinnert an die früheren Versuche, die er in Gemeinschaft mit Desmaeure mit dem Akkumulator Zink, Alkali, Kupfer gemacht hat, und der für das Unterseeboot »Gymnote« benutzt wurde.

Herr Paul Lacroix verliest eine Notiz bezüglich des Apparates »Heliogène«, System Capelle-Lacroix. Dieser Apparat gehört zur Kategorie der Tropfapparate, bei denen das Wasser in die das Carbid enthaltenden Generatoren tropfenweise hineinfällt. Sein Funktionieren ist gegründet auf den konstanten Ausgleich des Druckes zwischen einem Wassergasometer, der also veränderlichen Druck besitzt, und einem Siphon, der durch eine unbestimmte und vom Gasometer unabhängige Wassermenge gespeist wird. Der Apparat bewirkt also, nach dem Ausdruck des Autors, ein wirklich hydrostatisches Gleichgewicht, dessen Schwankungen der Gasometer regelt, und das um so empfindlicher ist, als die Wassersäule des Siphons im Vergleich zur Wassermasse des Gasometers von ausserordentlicher Beweglichkeit ist. Die Wasserverdrängung im Siphon ist genau doppelt so gross wie diejenige im Gasometer. Ausserdem sind diese Apparate, »Heliogène«, da sie keinerlei bewegliche Organe haben, vor jeder Beschädigung geschützt und bieten alle möglichen Garantieen der Sicherheit und des guten Funktionierens.

Herr Javal zeigt einen von ihm selbst erfundenen Acetylen-Apparat, der eine Vorrichtung besitzt, welche eine automatische Reinigung des Apparates gestattet. Bei diesem Apparat wird das Acetylen unter geringem Druck und niedriger Temperatur erzeugt. Er hat keine leicht verletzbaren Organe.

Herr Hubon bittet um Aufklärung der Bedingungen, welche die Abnehmer des Calcium-Carbids von den Fabriken zu fordern berechtigt sind. Er erinnert an von der deutschen Acetylen-Gesellschaft vorgeschlagene Bedingungen. Diese Bedingungen jedoch lassen nicht das Verhältnis der Verunreinigungen erkennen, welche stets im Acetylen vorkommen.

Herr Hubon schlägt die Ernennung einer Kommission vor, welche diese Fragen studieren soll. Nach einigen Bemerkungen der Herren Gall, Javal, Besuard u. a. wird die Fortsetzung der Diskussion über diesen Gegenstand bis zur nächsten Sitzung vertagt.

Herr Christomanos macht ein sehr merkwürdiges Experiment, welches die Wirkung des brennenden Magnesiums auf die Oberfläche des Marmors zeigt; es entsteht eine Reduktion mit einem tiefschwarzen und ziemlich dicken Niederschlag.

Herr Seidmann im Namen des Herrn Otto: Die von Herrn Otto erfundenen und hergestellteu Ozonisationsapparate gestatten, — dank der Beweglichkeit einer Elektrode, welche successive und automatisch die Funken vernichtet, indem sie dieselben an der Bildung des Lichtbogens verhindert, — eine ausserordentliche Vermehrung des Ozons. Da sie gänzlich aus Metall (Eisen), mit Ausnahme der nichtleitenden aus Glas bestehenden Teile, hergestellt sind, ist ihre industrielle Anwendung unvergleichbar sicherer und weniger teuer als die bis jetzt angewendeten dielektrischen Ozonisationsapparate.

Herr Stock fässt die im Verein mit Herrn Moissan angestellten Versuche über die Bor-Silikate zusammen. Durch direkte Einwirkung des Bors auf Silikate wurden $Si Bo_3$ und $Si Bo_6$ erbalten.

Herr v. Montais: In der letzten Sitzung hat Herr Sable de Montais einen neuen, sehr einfachen Acetylen-Apparat beschrieben, bei welchem das Carbid ins Wasser fällt. Infolge eines Irrtums ist diese interessante Mitteilung in den Akten dieser Sitzung nicht erwähnt worden.

Fünfter Sitzungstag.

Präsident: Herr Moissan; Vice-Präsident: Herr Gall.

Herr Moissan berichtet das Resultat seiner jüngsten Untersuchungen über die Einwirkung des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure auf das Glas; desgleichen über die Erzeugung des Ozons durch Einwirkung des Fluors auf Wasser. Herr Moissan führt Experimente vor; namentlich konnte den Mitgliedern des Congresses die Verflüssigung des Fluors gezeigt werden.

Herr Moissan bemerkt, dass die in der vorigen Sitzung zum Studium einheitlicher in die Elektrochemie einzuführender Bezeichnungen ernannte Kommission diese wichtige Frage dem Physik-Kongress vorlegen könnte. Dieser Vorschlag wird angenommen.

Auf den Vorschlag des Herrn Moissan wird die Ernennung der in der vorigen Sitzung genannten Kommission entschieden, welche die Bedingungen der Analyse und der Probe des Calcium-Carbids, die Analyse des Acetylen-Gases und die Verhältnisse

der zulässigen Verunreinigungen studieren soll. Diese Kommission besteht aus den Herren: Moissan, Gall, Lunge, Bullier. Lacroix, Hubon, Strauss, Lebeau.

Bericht des Herrn Defacqz: Analyse des industriellen Aluminiums.

Der Berichterstatter hat die Absicht zu untersuchen, welches die beste Methode für eine ähnliche Analyse ist, die so rigoros wie möglich zur Gewichtsbestimmung aller Elemente dienen soll. Unter den hauptsächlichsten Methoden, die während der fünf letzten Jahre veröffentlicht worden, sind die bekanntesten in chronologischer Reihenfolge:

1. Methode von Herrn Moissan 1895
2. „ „ „ Gouthière 1896
3. „ „ „ James Otis Handy 1896
4. „ „ „ F. Jean 1897
5. „ „ „ Balland 1897
6. „ „ „ Baldy 1899.

Nach einem Ueberblick über jede dieser Methoden, verwirft der Berichterstatter diejenigen von Gouthière und Jean, die seiner Meinung nach den Fehler haben, dass sie die Gewichte nur aus der Differenz bestimmen; was die Methode von James Otis Handy betrifft, so scheint sie ihm, obwohl im ganzen recht gut, nicht die Gleichförmigkeit der Moissan'schen Methode zu haben, der er den Vorzug giebt.

Herr Fiseher: Die Darstellung des Bleitetrasulfates und der vierwertigen Doppelsalze der Alkalimetalle und des Bleis ist auf Anregung des Herrn Elbs gelungen. Diese Verbindungen bilden sich bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure von der Dichtigkeit 1,7 mittels Blei-Elektroden. Die vierwertigen Bestandteile zersetzen augenblicklich bei Berührung mit Wasser und bilden Bleibioxyd. Er zeigt die Wichtigkeit dieser Thatsachen für die Theorie der Akkumulatoren.

Herren Meslans und Camille Poulenc: Ueber einen industriellen Apparat zur Darstellung des Fluors.

Die Herren Meslans und Poulenc haben versucht, die Entdeckung des Herrn Moissan in der Industrie zu verwerten und einen Apparat zur Darstellung des Fluors im Grossen herzustellen. Es ist ihnen gelungen, drei wichtige Fragen dieser Elektrolyse zu lösen:

1. Die Vermeidung der Verbindungsstellen der Kupferzelle, in welcher das Fluor sich bildet.

2. Konstitution eines elektrolytisch unwirksamen Diaphragmas, welches aber den Wasserstoff von dem Fluorwasserstoff trennen kann.

3. Beliebige Vermehrung der Elektroden-Oberflächen.

Herr Marcel Guichard: Vorbereitung des Molybdänschmelzprozesses im elektrischen Ofen mitttels des Schwefelmolybdäns. Das natürliche Molybdänit oder das Schwefelmolybdän wird im elektrischen Ofen leicht geschmolzen und enthält weder Schwefel noch Silicium. Diese Darstellung wird dann praktisch von Wichtigkeit sein, wenn das Molybdän verwendet werden wird.

Herr Defaeqz: Ueber die Darstellung des geschmolzenen Wolframs durch Reduktion desselben mittels Kohle im elektrischen Ofen.

Das Wolfram, welches eine Doppelverbindung von Eisen und Mangan ist und kieselsauren Kalk als Beimengung enthält, ist mit 14 pCt. seines Eigengewiehtes mit Petroleumkoks vermengt; man erhitzt dasselbe im elektrischen Ofen während 10—12 Minuten bei 1000 Ampère und 50 Volt und erhalt eine vollkommen geschmolzene metallische Masse von Wolfram mit 2,5 pCt. Eisen und 5 pCt. ungefähr Kohlenstoff.

Das Silicium und der Kalk werden also zu Schlacke, das Mangan wird vollkommen verflüchtigt und das Eisen verschwindet fast vollkommen.

Herr Lebeau teilt im Namen des Herrn Moissan einiges über das phosphorsaure Calcium mit. Er besteht ganz besonders auf seiner Darstellung im elektrischen Ofen und seiner Zersetzung im Wasser.

Herr Lebeau teilt das Resultat seiner Arbeiten über die erd-alkalischen Arsenikverbindungen mit.

Herr Paul Macé zeigt einen von ihm erfundenen Acetylen-Apparat.

ÜBER URANSTRAHLEN.

Noch streiten sich die Fachgelehrten über das Wesen der Röntgen- und Kathodenstrahlen, und schon ist ihnen ein neues Problem entstanden, dessen Erklarung weit grössere Anforderungen an unsere spekulative Phantasie zu stellen scheint, als jene. Bei den Röntgenstrahlen etc. handelte es sich immer nur um die Umsetzung der einen Energie

in die andere, hier aber tritt eine Energie, scheinbar wenigstens, aus nichts hervor. Als Becquerel vor 4—5 Jahren seine ersten Versuche mit den fluorescierenden Körpern anstellte, welche er auf lichtdicht umhüllte photographische Platten legte, liess er sie noch vom Licht bestrahlen. Die Schwärzung der Platte konnte er somit der Umwandlung der auffallenden Lichtstrahlen durch die fluorescierenden Körper — besonders durch Uranpräparate — zuschreiben. Sobald er aber das Licht fortliess und gleichwohl eine Einwirkung des Uranpecherzes auf die Platte nachweisen konnte, stand er vor einem Rätsel. Das Geheimnisvolle dieser Erscheinung steigerte sich noch als man das Uranerz ein ganzes Jahr am Grunde eines der tiefsten Bergwerke jeder Lichteinwirkung entzog und gleichwohl dieselbe Veränderung der Platte konstatierte. Nach einem Vortrage des Herrn Professor Dr. Mendelsohn im photographischen Verein zu Posen wurde das Pulver eines Uranpecherzes — welches an 50 Jahren in der Schulsammlung der dortigen Oberrealschule lagerte — mittelst Leimlösung auf Karton befestigt und 24 Stunden, besser noch 48 Stunden, im Dunkeln auf eine lichtdicht umschlossene Platte gelegt. Zwischen Platte und Karton befanden sich verschiedene Körper — Münzen, Stahlfedern, Hornknöpfe etc. Nach der Entwickelung der Platte zeigte sich das Bild dieser Körper mit allen Durchbohrungen, genau wie bei einer Röntgenphotographie. Das Resultat blieb das gleiche, als der Vortragende das Uranerz mit Salpetersäure behandelte und das eingedampfte Nitrat auf Karton aufstrich. Das Nitrat wurde sodann wieder in Wasser gelöst, filtriert und das Ammonium-Uranat mit Ammoniak ausgefällt. Auch dieser Niederschlag zeigte dieselbe Wirkung, wohingegen käufliches Urannitrat wirkungslos blieb.

Käufliches Thornitrat und das Pulver gewisser Glühstrümpfe zeigte nach dreitägiger Einwirkung — wie der Vortragende nachwies — eine gleiche Zersetzung der Platte, doch stand die Wirkung hinter der des Urans zurück. Herr und Madame Curie vermuten in dem Pecherz zwei neue Elemente, Polonium und Radium und geben an, dass ersteres das Erz um das 400fache, letzteres um das 900fache an Wirkung übertreffen. Das Radium soll übrigens zwei Strahlenarten α und β-Strahlen aussenden. Letztere machen die Luft derart für Elektrizität leitend, dass 1 mgr, in einem grossen Saale verdampft, jeden elektrischen Versuch unmöglich macht. Der Vortragende benutzte die starke Ausstrahlung, welche die Influenzmaschine im Dunkeln darbietet, um die Vernichtung der Lichterscheinung durch sein Uranpräparat zu demonstrieren. Merkwürdig bleibt es, dass nur Uran und Thor, also die beiden Elemente, welche die höchsten Atomgewichte aller Elemente besitzen, die Einwirkung auf die photographische Platte im Dunkeln besitzen. Man muss wohl annehmen, dass nur sie gewisse unsichtbare Aetherwellen aufnehmen und in veränderter Energieform wieder ausstrahlen. Schon jetzt arbeitet die Fabrik von de Haën in Hannover an der Darstellung des reinen Radiums ev. eines sehr radiumreichen Präparats. Nur durch derartige im grossen betriebene Versuche — es soll das Radium nur zu $\frac{1}{1000}$ % im Erz vorhanden sein — wird es möglich werden, dem Rätsel auf die Spur zu kommen, oder ähnliche Fortschritte in der Uranlichttheorie zu ermöglichen, wie wir sie bei den Röntgenstrahlen bereits aufzuweisen haben.

THEORIE DER ELEKTROLYSE UND DER KATHODENSTRAHLEN VOM STANDPUNKT DER WIRBELATOMTHEORIE.

Von *Max Frank*.

Eine mechanische Deutung eines monopolar-elektrischen Atoms ist nicht möglich. Denn jeder monopolar-elektrisierte Körper verliert mit der Zeit seine Ladung, und die mechanische Theorie des monopolar-elektrisierten Körpers, das Maxwell'sche Modell, sieht dieses voraus. Diese Maxwell'sche Hypothese aber ist die einzig mögliche mechanische Hypothese, welche allen Eigenschaften des monopolar-elektrischen Körpers gerecht wird, in Einklang steht mit allen übrigen Eigenschaften der Elektrizität und sich bei Verfolgung in ihre Konsequenzen, namentlich in Anwendung auf den sehr komplizierten Mechanismus der aktionelektrischen Entladung, bewährt hat. Es ist nun

absurd, anzunehmen, dass ein Ion mit der Zeit seine Ladung verlieren sollte, dass also die ganze Lösung des Elektrolyten mit der Zeit ärmer an positiven und negativen Elektrizitätsmengen werden sollte, Monopolarität der Ionen vorausgesetzt, falls man sie sehr lange sich selbst überlässt, und dass demnach für eine solche lange Zeit sich selbst überlassene Lösung nachher bei der Elektrolyse pro durchgeflossenen Coulomb mehr Stoff ausgeschieden würde, als bei einer frischen Lösung.

Die totale Erscheinung der Elektrolyse lasst sich in zwei streng gesonderte, besondere Erscheinungen auflösen:

1. in die Wanderung der Ionen,
2. in die Ausscheidung der Ionen.

Bis jetzt hat man namentlich die Wanderung studiert und diesbezügliche Gesetzmässigkeiten gefunden. Die Namen Grotthus, der die allgemeine Theorie dieser Erscheinung gab, Hittorf, welcher die relativen Wege der Ionen bestimmte, F. Kohlrausch, der das Gesetz der unabhängigen Wanderung entdeckte und die absoluten Wege, »die Ionenbeweglichkeiten« bestimmte, Clausius und Arrhenius, welche zeigten, dass die elektrolytischen Teilmoleküle, die Ionen, schon vor der Elektrolyse »frei« sind, und Nernst, welcher zeigte, dass bei der Diffusion die Ionenbeweglichkeiten massgebend sind, sind mit diesem Teil des Gegenstandes innig verknüpft. In Bezug auf die Diffusion ist nun zu bemerken, dass man vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie einen Unterschied zwischen »Ionenphänomen« und »Molekularphänomen« nicht machen kann, wie es überhaupt nach derselben in Bezug auf Wanderung der kleinsten Teile der Körper nach derselben einen solchen nicht geben kann. In Bezug auf »Ausscheidung« besteht selbstverständlich ein solcher, da ja gerade dadurch der Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten gebildet wird.

Mit der gefundenen Gesetzmässigkeit bei der Ausscheidung ist nur der Name Faraday verknüpft, denn jene Studien, welche den Einfluss der Stromdichte auf die Formen der Ausscheidung zum Gegenstand hatten, haben numerische Beziehungen nicht zu Tage gefördert.

Bei der Elektrolyse wandert im allgemeinen der eine Bestandteil zur Anode, der andere zur Kathode (in speziellen Fällen, worauf schon Hittorf hingewiesen, ist jedoch einseitige Wanderungsrichtung beider Ionen vorhanden). Bringt man aber zwei entgegengesetzt geladene Platten, z. B. einen geladenen Kondensator in einen Schwarm von Wirbelatomen, so richten sich diese, und alle wandern infolge ihres »negativen Wanderungsvermögens« (siehe Beschreibung eines Perpetuum mobile zweiter Art[1]) von der negativen zur positiven Elektrode. Von der Thatsache der entgegengesetzten Wanderungsrichtung scheint sich die Wirbelatomtheorie auf den ersten Blick also keine Rechenschaft geben zu können.

Betrachten wir jedoch die Sache etwas näher. Die eben genannte Einstellung der Wirbelatome durch die Elektroden wollen wir die »elektrische Einstellung« nennen. An den Elektroden werden die beiden Sorten von Ionen offenbar nicht mit gleicher Leichtigkeit ausscheiden, z. B. Chlor und Wasserstoff an der Anode. Beide sind aber infolge der »elektrischen Einstellung« von der Kathode aus weg und gegen die Anode hingewandert. Es tritt dann zwischen beiden und der Anode eine Wechselwirkung ein, die wir ganz gut als »Kampf um die Ausscheidung« bezeichnen können. Bekanntlich trägt in diesem Falle das Chlor den Sieg davon. An der Kathode ist es umgekehrt, da scheidet der Wasserstoff mit grösserer Leichtigkeit aus. Durch diesen Prozess wird offenbar das eingeprägte Potential des Elektrolyten in der nächsten Nähe der Elektroden verändert. Es wird kleiner in der Nähe der Elektroden. Daher müssen von der Mitte des Elektrolyten aus nach beiden Elektroden zu beide Sorten von Ionen wandern. Wir wollen diese Wanderung als verursacht durch »osmotische Einstellung« bezeichnen. Ein Ion unterliegt daher zwei Einwirkungen, der elektrischen und der osmotischen Einstellung, beide zusammen bestimmen die Richtung seines Weges. Die Geschwindigkeit, welche es dabei annimmt, ist eine ihm inhärente Eigenschaft und hängt nur von dem Potentialgefälle ab. Aber das elektrische Feld der Elektroden wirkt nicht auf das Ion bewegend, da es ja bipolar elektrisch ist, sondern nur »richtend«, die Ionen wandern »durch Diffusion« und nicht etwa infolge elektrostatischer Anziehungs- und Abstossungskräfte. Solche können eben wegen der Bipolaritat der Ionen keine Ortsveränderung dieser bewirken. Die Ionen sind also nicht geladen wie gewöhnliche monopolar-elektrisierte Körper, deren elektrischer Zustand verändert werden kann, ohne dass sich die geometrischen Verhältnisse derselben ändern, sondern mit der Elektrizitätsentziehung an

[1]) Elektrochem. Zeitschrift. Januar- und Februarheft 1898.

ihnen geht einher eine tiefgehende Veränderung ihres ganzen übrigen Zustandes. Das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion ist nicht so zu interpretieren, als ob die Ionen mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge »geladen« wären, sondern dahin, dass man sagt, durch den an der Elektrode vor sich gehenden Prozess kann dem Ion eine bestimmte Elektrizitätsmenge »entzogen« werden. Diese Menge hängt ganz von der Art und Weise jenes Prozesses der Elektrizitätsentziehung ab. Nach der Wirbelatomtheorie besteht dieser darin, dass das Ion an der Elektrode festgehalten wird, und nachdem eine ganz bestimmte Aethermenge durch das festgehaltene Ion (Wirbelring) geströmt ist, dieses befähigt wird, auszuscheiden, indem sich durch jenen Prozess seine geometrischen und kinetischen Eigenschaften verändert haben.

Da sich das elektrochemische Aequivalent eines chemischen Elementes, z. B. von Cu, sprungweise ändert, wenn dieses statt in Cupro- in Cupriverbindungen auftritt, so hat das konstante elektrochemische Aequivalent wahrscheinlich seine Ursache in der zellenförmigen Konstitution des Aethers. Daraus folgte dann, dass auch das Wesen der chemischen Valenz in der zellenförmigen Konstitution des Aethers läge. Alle diese Dinge wären dem Verstande begreiflich, während die ältere Elektrizitätstheorie mit ihren einmal angenommenen elektrischen Teilchen zwar von Faradays Gesetz Rechenschaft gab, wenn für jede Valenz ein Atom Elektrizität angenommen wurde, aber diese ältere Theorie machte dem Verstande überhaupt nichts klar, denn sie war selbst eine unbegreifliche, mystische Hypothese. Es wäre sonderbar, wenn die Gleichheit der postulierten Ladung der allerverschiedensten chemischen Elemente in einer Beschaffenheit dieser so überaus untereinander verschiedenen Atome zu suchen wäre. Wahrscheinlicher, weil einfacher, ist, dass sie einer Eigenschaft ihrer Umgebung, dem Aether, zuzuschreiben ist. Die aus vielen anderen Gründen schon geforderte zellenförmige Konstitution des Aethers löst nun diese Schwierigkeit.

Die einzige Gesetzmässigkeit, die also bei der Ausscheidung gefunden wurde, ist die eines konstanten elektrochemischen Aequivalentes und gerade diese Thatsache führte dazu, anzunehmen, jede Valenz eines Ions sei mit einer ganz bestimmten elektrischen Ladung behaftet. Die Wirbelatomtheorie lässt nun eine Inkonstanz des elektrochemischen Aequivalentes als möglich erscheinen. Es wäre sonach das elektrochemische Aequivalent keine absolute Konstante, sondern eine Variable, die unter gewissen Versuchsbedingungen aber für alle chemischen Elemente pro Valenz konstante Werte besitzt. Es fragt sich dann, wo liegen die Giltigkeitsgrenzen des Faraday'schen Gesetzes?

1. Hängt das elektrochemische Aequivalent ab von der Intensität der Schwere am Orte der Elektrolyse?
2. von der Intensität und Richtung des magnetischen Feldes, in dem sich der Elektrolyt befindet?
3. von Strahlungseinflüssen, nämlich von der Intensität, Richtung und Wellenlänge der Strahlung, welche ein optisches Feld bilde, in dem sich der Elektrolyt befinden möge?
4. von der Stromdichte, wenn diese sehr extreme Werte besitzt?
5. von der chemischen Verbindung, in welcher sich das Atom befindet?
6. von dem Lösungsmittel?
7. von dem Potential eines elektrischen Feldes, in dem sich der Elektrolyt befindet, z. B. dem Innern einer elektrisierten Kugel?
8. von dem Druck, der auf dem Elektrolyten lastet?

In der Sprache der Wirbelatomtheorie können wir nur sagen, dass bei strenger Giltigkeit des Faraday'schen Gesetzes ein Ion immer nur dann ausscheidet, wenn ein bestimmtes Quantum Aether durch das in seiner Bewegung aufgehaltene Wirbelatom geflossen ist.

Der »Kampf um die Ausscheidung« ist es auch, welcher das Atom eines bestimmten chemischen Elementes, je nachdem es mit einem anderen chemischen Element eine Verbindung bildet, welche der Elektrolyse fähig ist, zu einem Anion oder Kation macht. An sich kommt dem Atom eine solche Eigenschaft nicht zu. Die Annahme, dass die Ionen monopolar seien, muss aber weiter voraussetzen, dass das Atom eines bestimmten chemischen Elementes für eine der beiden Elektrizitätssorten eine bestimmte Vorliebe habe und diese Elektrizitätssorte mit einer bestimmten Kraft anziehe, das Kaliumatom z. B. die + Elektrizitat, es müsste also von Hause aus Kation sein. Die Erfahrung aber zeigt, dass dies falsch ist, wenigstens für viele chemische Elemente.

Im Vorausgehenden haben wir auseinandergesetzt, dass die Ionen nicht infolge der Wirksamkeit elektrostatischer Kräfte wandern, sondern infolge ihres »negativen Wanderungsvermögens«. Dieses aber ist eine Bewegung in den kleinsten Dimensionen,

eine molekulare Bewegung, also Wärme. Daher ist es mittels der Elektrolyse auch möglich, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu konstruieren, da wir durch sie auf jene Bewegung regulierend einzuwirken vermögen.

Denkt man sich z. B. zwei parallele und vertikal übereinanderstehende Zinkplatten als Elektroden in $ZnSO_4$ als Elektrolyt verwendet, die obere als Kathode, so nimmt diese allmählich an Gewicht zu. Ist sie an einem Wagbalken aufgehangt und war sie vor Beginn der Elektrolyse ausblanciert, so sinkt sie nun. Wechselt man die Stromrichtung, so steigt sie. Die gegen die Kathode hinwandernden Zn-Ionen müssen die Schwere überwinden, also einen Teil ihrer molekularen Energie hierzu verwenden. Die Lösung muss daher, wenn sie ihre Temperatur behalten soll, aus der Umgebung Energie absorbieren. Der elektrochemische Elektrizitätszähler Edisons beruht auf diesem Prinzip; er ist also im p. m. 2. A. Je grösser das Aequivalentgewicht des betreffenden Kations ist, desto mehr Arbeit kann mit Hilfe desselben geleistet werden, bei Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyt; mit Platinelektroden in einem Platinsalz also mehr, als mit Zn in $ZnSO_4$, bei Durchgang desselben Stroms durch beide. Da solche Elektroden unpolarisierbar sind, so wird alle elektrische Energie des durch den Elektrolyten gehenden galvanischen Stromes in Joule'sche Wärme verwandelt. Diese aber kann durch Verkleinerung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle beliebig klein gemacht werden, die zur Arbeitsleistung aus der Umgebung zuströmende Energie aber durch Vergrösserung der Stromstärke beliebig gross.

Allgemeine Theorie der Kathodenstrahlen.

Die Ladung, welche man den materiellen Teilchen zuschreiben muss, welche die Kathodenstrahlen bilden, ist eine andere und zwar kleinere als die, welche man demselben Stoff, als Ion in einem Elektrolyten vorkommend, zuschreiben muss. Der Wert ist aus der magnetischen Ablenkung bestimmt. Da zufolge der Wirbelatomtheorie der Kathodenstrahlen diese Ablenkung als eine Wirkung des magnetischen Feldes auf den durch die Achse des Atoms gehenden Strom aufzufassen ist, so hat dieses Resultat für uns keine Schwierigkeit. Die Intensität jenes Stromes ist eben für ein bestimmtes Atom eine andere in diesem Fall, als in dem, wo das Atom ein Ion bildet, innerhalb von Wasser als Lösungsmittel. Im vorliegenden Fall ist gewissermassen der reine Aether das Lösungsmittel. Da die Kathodenstrahlen nicht als ein kontinuierlicher Strom von Materie, sondern als ein diskontinuirlicher anzusehen sind, gewissermassen als ein Hagel von Wirbelatomen, so wird auf ein dünnes Metallblättchen, einem der Kathode gegenüberstehenden »Fenster«, auch kein kontinuierlicher Druck durch dieselben ausgeübt, sondern Stosse. Dadurch wird das dünne Blatt ebenso zu einer neuen Erregungsquelle gemacht, wie ungefähr ein dünner Spalt bei den Beugungserscheinungen durch einen Lichtstrahl. Die Stösse der Wirbelatome erzeugen gedämpfte Schwingungen in dem Metallblättchen. Diese Schwingungen erfolgen so rasch, dass die freien elektrischen Ladungen, welche sie abwechselnd hervorrufen, gar nicht abfliessen können durch eine an den Blättchen angebrachte Erdleitung. Da diese Schwingungen gedämpft sind gegen die primäre Kathode hin, so wirken sie wie ein Druck in der Fortpflanzungsrichtung der Kathodenstrahlen; also muss sich das Blättchen wie eine neue Kathode verhalten. Das Blättchen wird also eine Kathode von nicht andauernder, sondern sehr rasch pulsierender Ladung. So erklären sich alle Versuche von Lenard.

Die Strömung durch die Achse des Wirbelatoms geschieht durch einen Druckunterschied, der zwischen der Vorder- und Rückseite des Atoms besteht. Dieser Druckunterschied schreitet mit dem Atom fort. Wir können also das Atom als ein Druckzentrum auffassen und den Druck in ihm lokalisiert denken. Weiter ist ein Druck identisch mit elektrischem Potential. Dieses vermag eine elektrische Intensität hervorzurufen, das heisst in der Sprache des Maxwell'schen Modells eines elektrisierten Körpers ausgedrückt, der im flüssigen Teil des Aethers vorhandene Druck vermag auf den elastischen Teil des Aethers deformierend zu wirken. Eine Erhöhung des Druckes innerhalb eines Raumes verschiebt den elastischen Teil des Aethers nach aussen; dies ist identisch mit negativer Elektrisierung. Da nun ein Wirbelatom ein Druckzentrum ist, so erklärt sich damit die negativ elektrisierende Wirkung der strahlenden Materie.

Damit kommen wir aber auch auf eine ganz neue Erklärung der Ursache des Boyle'schen Gasdruckes. Er wäre sonach das Resultat der in den einzelnen Atomen lokalisierten Drucke. Damit steht in Ueber-

einstimmung, dass er mit der in einen Raum hineingepressten Zahl der Atome wächst. Mit einer solchen Vergrösserung des Druckes muss sich auch eine parallel gehende elektrische Ladung der Gefässwände bilden, und diese Ladung (Veränderung der ursprünglichen elektrischen Intensität) muss sich »ableiten« lassen, ohne dass sich der Druck (Potential) im Innern des Raumes ändert, da ja die Atome eben durch die Gefässwände zusammengehalten werden und in den Atomen der Druck lokalisiert ist. Diese Möglichkeit, dass das Potential bestehen bleibt bei Veränderung der Intensität (el. Ladung), beruht eben darauf, dass Potential und Intensität vollständig unabhängig von einander sind.

Auf diesen Satz, der sich in der Abhandlung »Ueber das Prinzip der natürlichen Elektrisierung« als eine notwendige Konsequenz sowohl der Maxwell'schen Theorie, als auch des Phänomens der Kontaktelektrizität ergab, und auf den dort schon mehrfach rekurriert wurde, lässt sich eine scharfe Methode zur Bestimmung des mechanischen Kraftäquivalents für 1 Volt gründen.

Da für ideale Gase die Druckzunahme umgekehrt proportional dem Volum, also z. B. für eine Kugel umgekehrt proportional der dritten Potenz des Radius ist, so folgt, dass der im Atom lokalisierte Druck in seiner Wirkung auf die Gefässwände umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung abnimmt.

Die Verfolgung dieser Gedanken führt auf eine »elektrische Auffassung« der Vorgänge, die sich bei Kompression eines Gases abspielen. München, Juli 1900.

REFERATE.

Ueber Fortschritte im Löten von Akkumulatoren. — Dr. O. Schmidt, Zürich. (Centralblatt für Akkumulatoren und Elementenkunde. No. 12 1900).

Die Befestigung der Platten an die gemeinsame Leiste geschah früher mittels Klemmen. Diese hatte jedoch den grossen Uebelstand, dass die für die Klemmen verwendeten Metalle durch die Säure zu leicht oxydiert und nach kurzer Zeit in einen solchen Zustand versetzt wurden, dass ein Losen der Verschraubung ohne Beschädigung nur selten möglich war und die Klemmen selbst nach wenigen Benutzungen unbrauchbar wurden. Nachdem man auf die verschiedensten Arten vergeblich versucht hat, diesen und andern Uebelständen abzuhelfen, lötete man die Platten eines jeden Elements an die gemeinsame Leiste an. Diese Verlötung geschieht auf zweierlei Arten, einmal mittels des Lotkolbens und eines leichtflüssigen Lotes, oder mittels Blei und der Wasserstoffflamme. Beide Verfahren leiden aber an mancherlei Unzuträglichkeiten. Ersteres hat den Uebelstand, dass das in dem Schnelllot enthaltene Quecksilber durch die Hitze des Lötkolbens verdampft wird, und diese Quecksilberdämpfe die Gesundheit des Arbeiters gefährden. Ausserdem sichert diese Methode auch keine absolut vollkommene Verbindung der Lotstellen. Bessere Resultate ergiebt schon die Wasserstofflötung, die auch bei den meisten Fabriken in Gebrauch ist. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens besteht in der Explosionsgefahr. Abgesehen von Unvorsichtigkeit des Arbeiters kann durch Zufälligkeiten Luft in den Wasserstoffentwickler oder Wasserstoff in den Luftbehälter treten, wodurch das gefürchtete Knallgas entsteht und die Explosion des betreffenden Behälters erfolgen kann. Trotz der grossten Vorsichtsmassregeln sind eine Reihe von Unglucksfällen zu verzeichnen. Bei der Verwendung von Zink und Schwefelsaure muss man die grosste Sorgfalt auf die Verwendung von reinem Zink und arsenfreier Säure legen, da Beimengungen von Arsenwasserstoff, welche sich leicht im Gase finden, in höchstem Grade schädlich für die Arbeiter sind.

Um diese und andere Nachteile zu beseitigen, hat Verfasser ein neues Verfahren erfunden, das bei den meisten Fabriken von Tudor-Akkumulatoren eingeführt wurde und jetzt allgemein im Gebrauch ist. Er verwendet zur Lotarbeit nicht die Knallgasflamme, sondern eine Flamme aus durch elektrische Zersetzung gewonnenem Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Vorteile des neuen Verfahrens sind folgende. Zunächst ist die Temperatur einer Flamme, welche mit Wasserstoff und Sauerstoff gespeist wird, eine wesentlich hohere, als wenn Luft verwendet wird. Einem Volumen Wasserstoff müssen $2^1/_2$ Volumen Luft zugeführt werden gegenüber $^1/_2$ Volumen Sauerstoff. Die Folge hiervon ist, dass die Lötarbeit in der halben Zeit und mit dem halben Gasaufwand ausgeführt werden kann. Hilfsarbeiter kommen in Wegfall, da eine besondere Bedienung der Apparate nicht mehr erforderlich ist. Die Praxis hat ergeben, dass die Kosten des neuen Verfahrens nur halb so gross sind als die des alten, ungerechnet die Annehmlichkeiten, welche durch den Fortfall der umständlichen und unreinlichen Gasentwickler, ihres Transportes, der Explosions- und Vergiftungsgefahr entstehen.

Die Gase werden in besonderen Fabrikraumen in filterartigen Zersetzungsapparaten hergestellt, deren einzelne Kammern hintereinander geschaltet sind, so dass die Apparate direkt von

den Hauptleitungen aus gespeist werden. Eine eigenartige Konstruktion verhindert eine Ansammlung von Gasen in den Kammern und damit eine vorzeitige Vermischung der Gase. Diese sind ausserordentlich rein; der Wasserstoff hat 99% Gehalt, der Sauerstoff 97%.

Eine Explosionsgefahr ist ebenfalls so gut wie ausgeschlossen, da die Gase direkt in die Leitungen an den Lottischen geführt werden. Durch Anwendung von kleinen Gasometern werden geringe Druckunterschiede vollkommen ausgeglichen und die während der Arbeitspausen erzeugten Gase werden angesammelt. Die Apparate können ohne nennenswerte Aufsicht Tag und Nacht arbeiten.

Für die Erzeugungskosten ist massgebend, dass mit Aufwand von einem Kilowatt pro Tag 4 cbm Wasserstoff und 2 cbm Sauerstoff erzeugt werden.

Die Lotflammen verbrauchen im Durchschnitt pro Stunde 100 l Wasserstoff und 33 l Sauerstoff. Bei Zugrundelegung der in der Flamme vorhandenen Heizkraft stellt sich das Verhältnis des Herstellungspreises der Gase zur alten Erzeugungsart etwa so, wie durch Dynamomaschinen erzeugter Strom zu solchem, der durch Elemente mit Verbrauch von Zink und Schwefelsäure erhalten wird.

Da es bei auswärtigen Montagen nicht angängig ist, den Erzeugungsapparat nach dem Arbeitsplatz zu schaffen, so können die Gase in komprimiertem Zustande erhalten werden. Es kostet z. B. ein cbm Wasserstoff ca. 1—2 Mk. und ein cbm Sauerstoff 3—5 Mk.

In die Gasflaschen, die etwas grösser als die bekannten Kohlensäureflaschen sind, werden die Gase auf 120—150 Atmosphären komprimiert. Diese Flaschen sind mit denselben Reduzierventilen ausgestattet, welche eine vorzeitige Mischung absolut verhindern und damit die Explosionsgefahr ausschliessen. Als Mischhahn dient ein **T**-Rohrstück mit zwei Hähnen, die Lötspitze hat ca. 1 mm Bohrung.

Die Arbeiter machen von diesem neuen Verfahren ausserordentlich gern Gebrauch, da sie nicht mehr von den Verbrennungsprodukten belästigt werden, die Montage meistens in der halben Zeit vollenden können und von den störenden Unannehmlichkeiten der Gasentwickler befreit sind.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Stromsammler mit Magnesiumelektroden. — Firma Ingenieure Felix Lande, Edmund Levy in Berlin. — D. R. P. 109489.

Beide Elektroden des Sammlers sind aus Magnesium hergestellt, um das Gewicht des Sammlers zu verringern. Die wirksame Masse besteht aus Magnesiumsalzen, besonders Magnesiumoxychlorid. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure benutzt.

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. — John Garfield Hathaway in London. — D. R. P. 109490.

Behufs Herstellung der Elektrodenplatten wird die Elektrodenmasse in Formen eingebracht, die gleichzeitig den fertigen, aber noch nicht gehärteten Elektroden als Schutzhülle gegen Beschädigung dienen und in der Formierflüssigkeit zerstört oder nach dem Herausnehmen der formierten Platten aus dieser entfernt werden.

Thermoelektromotor. — Carl Mayer in München. — D. R. P. 109570.

Ein oder mehrere ringförmige Thermoelemente werden zwischen durch Thermoelemente oder sonstwie entsprechend erregten Feldmagneten derart angebracht, dass bei der Erhitzung der einen Lötstelle des Ringelementes dieses infolge des dadurch erzeugten Stromes relativ zu den Feldmagneten bewegt wird und gleichzeitig die Kühlvorrichtung für die andere Lötstelle in Thätigkeit setzt.

Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon. — Gustav Schollmeyer in Dessau. — D. R. P. 109589.

Man unterwirft den Zuckersaft der Elektrodialyse mit löslichen Elektroden, z. B. aus Eisen oder Zink, und leitet dabei Ozon ein. Das sich hierbei an den Eisen-Elektroden bildende Eisenhydroxyd soll als Sauerstoffüberträger wirken und dadurch reinigend und bleichend wirken.

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf elektrolytischem Wege. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 109700.

Es wird ein Bad benutzt, welches durch Mischung einer Lösung von neutralem Ammoniumtartrat, in welcher ein Salz des niederzuschlagenden Metalles gelöst ist, mit einer Lösung von Magnesiumsulfat und Natriumpyrophosphat so bereitet ist, dass das Ammoniak keine fällende Wirkung auf das Magnesium ausübt.

Die Tartratlösung wird hergestellt durch Sättigen einer Lösung von Weinsäure mit Ammoniak. In dieser Lösung löst man das Salz von Blei, Zinn, Zink, Kupfer oder Nickel, wozu man am zweckmässigsten deren Sulfate benutzt. Die zweite Lösung wird derart bereitet, dass man eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einem solchen Ueberschuss von Natriumpyrophosphat versetzt, dass der anfänglich ausfallende weisse Niederschlag völlig wieder in Lösung geht. (Die so erhaltene Lösung fällt im Gegensatz zu einer reinen Pyrophosphatlösung Silbersalze nicht.)

Die beiden Lösungen werden zusammengegossen und das Lösungsgemisch mit einer genügenden Menge von kohlensaurem Ammon versetzt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd. — Ernest Auguste George Street in Paris. — D. R. P. 109824.

Das Verfahren, Chromoxyd elektrolytisch aus Alkalichromaten darzustellen, ist durch die Anwendung von Quecksilber als Kathodenmaterial gekennzeichnet. Hierdurch wird eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute gegenüber der bisherigen elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd vermittelst Platinkathoden erreicht.

Während des Vorganges bildet sich Natriumamalgam, welches die Chromsäure energisch zu Chromoxyd reduziert.

Verwendung von substanziell verschiedenen Elektroden bei elektrolytischen Prozessen. — Otto Strecker und Hans Strecker in Köln a. Rh. — D. R. P. 109971.

Bei elektrolytischen Prozessen, bei denen das Kathodenmetall für das beabsichtigte Produkt ohne Bedeutung ist, die als Elektrolyt dienende Alkalilösung während der Elektrolyse konstant bleibt, die Anode zwar gelöst wird, aber deren Bestandteile nicht zur Kathode wandern, sondern unterwegs als Oxyde oder unlösliche Salze ausgefällt werden, die Kathode daher in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit bestehen bleibt, verwendet man substanziell verschiedene Elektroden zu dem Zwecke, die für die Elektrolyse erforderliche Spannung durch zweckentsprechende Wahl der verschiedenen Metalle herabzudrücken.

Schutzhülle für ausserhalb des Batteriegefässes regenerierte und mit dem Elektrolyten getränkte Elektroden. — Hermann Schloss in Berlin. — D. R. P. 110030.

Die Schutzhülle soll die ausserhalb des Batteriegefässes geladenen und mit dem Elektrolyten getränkten Elektroden vor der Feuchtigkeit der Luft und anderen schädlichen Einwirkungen schützen. Sie wird dadurch hergestellt, dass auf die geladene und noch feuchte Elektrode fein gepulvertes Wasserglas in einer so dicken Schicht aufgetragen wird, dass die von dem Elektrolyten herrührende Feuchtigkeit nicht mehr durch dieselbe hindurchdringt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A., Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1901. Mit einer Beilage. V. Jahrgang. Berlin 1901 M. Krayn's Verlag. Preis M. 5.—.

Die nunmehr vollendete fünfte Auflage des Kalenders ist gegen die früheren Auflagen abermals erweitert worden. Insbesondere wurden sämtliche Tabellen genau revidiert und durch Beigabe weiteren und neuen Tabellenmaterials wurde den Fortschritten der Wissenschaft und Technik in weitestem Umfange Rechnung getragen. Viele Kapitel erfuhren eine weitere Ausgestaltung, so in erster Linie das über „Technische Elektrolyse". Auch die ausgiebige gesetzgeberische Thätigkeit des Jahres 1900 fand ausgiebige Berücksichtigung. So wurde der Kalender in allen seinen Teilen auf den aktuellsten Stand gebracht, und wenn diese Auflage sich ebenso reichen und allseitigen Beifalls erfreut, wie ihre Vorgängerinnen, so wird dies der schönste Erfolg für die aufgewendete Mühe und Sorgfalt sein

Minet, Adolphe, directeur du journal „L'Electrochimie. Traité théoretique et pratique d'Electrochimie. Un volume grand, in 8º avec 207 figures. Paris 1900 Ch. Béranger, Editeur. Prix 18 Fr.

Das vorliegende gut ausgestattete Werk darf mit Recht als eine Encyklopädie der Elektrochemie bezeichnet werden. Es enthält in grösster Ausführlichkeit und in sorgfältiger Darstellung eine Sammlung alles dessen, was mit dem Gebiete der Elektrochemie in Zusammenhang steht. Dabei hat sich der Verfasser aber nicht etwa blos darauf beschränkt, eine Sammlung der Thatsachen aus der Litteratur zu geben, er hat vielmehr seine eigenen reichen Erfahrungen in ausgedehntestem Masse verwendet und so das Werk zu einem solchen gestaltet, in dem Theorie und Praxis Hand in Hand gehen. Der erste Teil des Buches behandelt in elf Kapiteln in ausführlicher Darstellung die Theorieen der Elektrolyse, wobei auch auf die mechanischen und elektrischen Einheiten, auf die zur Bestimmung derselben verwendeten Apparate u. s. w. eingegangen ist. Das Verhältnis der Theorie der Elektrolyse zu den chemischen und physikalischen Theorieen findet ausführliche Beleuchtung. Der zweite Teil des Werkes beschäftigt sich mit der elektrolytischen Behandlung der chemischen Verbindungen, mit der Elektrolyse des Wassers, der Basen und Säuren, der Salze und der organischen Verbindungen, während der dritte von den chemischen Wirkungen des elektrischen Funkens und der elektrischen Einflüsse überhaupt handelt. Der Fachmann wird in dem Werke auf jede Frage eine eingehende und den neuesten Fortschritten der Wissenschaft entsprechende Antwort finden; wegen der gewandten Art und Weise, in der der Stoff seine Darstellung gefunden hat, eignet sich dasselbe aber auch in hervorragender Weise zum Studium, und wir dürfen in demselben eine aufs freudigste zu begrüssende Neuerscheinung der elektrochemischen Litteratur erblicken, welche eine bestehende Lücke ausfüllt und auf die wir nicht verfehlen wollen, unsere Leser empfehlend aufmerksam zu machen.

Grawinkel, C. und Strecker, K., Hilfsbuch für die Elektrotechnik. Unter Mitwirkung von Borchers, Eulenburg, Fink, Pirani, Seyffert, Stockmeier und H. Strecker bearbeitet und herausgegeben von Dr. K. Strecker, Kaiserl. Ober-Telegrapheningenieur, Professor und Dozent an der Technischen Hochschule, Berlin. Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 330 Figuren im Text. Berlin 1900. Verlag von Julius Springer. In Leinwand gebunden, Preis M. 12.

Der neuen Auflage von Grawinkel u. Streckers Hilfsbuch für die Elektrotechnik noch besondere empfehlende Worte mit auf den Weg zu geben, ist wohl nicht nötig. Die Mitarbeiter haben zwar zum Teil gewechselt, aber die Anordnung des Werkes ist die altbewährte geblieben, und so ist nicht zu zweifeln, dass sich auch die neue Auflage ebenso viele Freunde erwerben wird, als die vorhergegangenen. Was unser engeres Fachgebiet, die Elektrochemie, anbetrifft, so ist ihr ein besonderer Abschnitt, der achte, geweiht. Wenn in demselben auch ein Kapitel, das mit der Elektrochemie nichts zu thun hat, nämlich die Anwendung des Magnetismus in der Metallurgie, Platz gefunden hat, so sind doch die übrigen Kapitel so bearbeitet, dass sie in kurzer und prägnanter Form alles Wissenswerte des Gebietes enthalten. Der Abschnitt Elektrochemie selbst hat durch die Neubearbeitung des Kapitels über Galvanoplastik und Galvanostegie und über industrielle Anwendungen der Elektrolyse eine wesentliche Verbesserung erfahren. Auch der dritte Abschnitt: „Galvanische Elemente und Akkumulatoren" sei der ganz besondern Beachtung unserer Leser empfohlen, die auch in allen übrigen Abschnitten des Werkes rasch und in genügender Ausführlichkeit Belehrung über alle Fragen der Elektrotechnik finden werden.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 9. 1. Dezember 1900.

SPANNUNGSREGULIERUNG BEI AUTOMOBILBATTERIEN.

Von Ingenieur *P. Weber.*

Während bei der Verwendung stationärer Batterien im allgemeinen stets eine Regulierung der durch die fortschreitende Entladung veränderten Spannung vorgesehen wird, die dem jeweiligen Zweck, welchem die Batterien dienen, entsprechend z. B. bei Lichtbatterien eine sorgfältigere ist, als bei Pufferbatterien, wird bei den meisten Verwendungsarten transportabler Akkumulatoren von einem Ausgleich der Spannung abgesehen, so auch bei den Batterien für Akkumobilen.

Die Grenzen zwischen der Spannung bei Beginn und der bei Beendigung der Entladung sind nicht stets dieselben, sondern verschieden und in erster Linie vom Fabrikat, in zweiter Linie von dem Verhältnis der Entladestromstärke zur Kapazität abhängig. Einige Akkumulatorenfabriken lassen bei schneller Entladung eine niedrigere Endspannung zu, als bei langsamer Entladung, aber im allgemeinen ist die Endspannung, bis zu welcher die Entladung stattfinden darf, mit 1,8 Volt pro Zelle angegeben. Es giebt auch Fabriken, welche 1,75 und auch 1,7 Volt festgesetzt haben.

Ebenso verschieden wie die Endspannung ist die durchschnittliche Anfangsspannung. Hierfür ist im allgemeinen die durchschnittliche Säuredichte und die Art der Elektroden, ob Masseplatte oder Plantéplatte, massgebend.

Die Mindestdifferenz zwischen den Spannungsgrenzen einer Automobilbatterie wird sein $42 \times 2 = 84$ bis $42 \times 1{,}8 = 75{,}6$ Volt, also 8,4 Volt oder 10 % der Anfangsspannung; sie kann auch werden $42 \times 2{,}1 = 88{,}2$ bis $42 \times 1{,}7 = 71{,}4$ Volt also 16,8 Volt = rund 19 % der Anfangsspannung.

Die Verminderung der Geschwindigkeit eines Akkumobils in Folge des Spannungsabfalls im Verlaufe der Entladung kann daher so bedeutend werden, dass eine Regulierung der Spannung, bezw. die Möglichkeit einer Veränderung derselben, wenn auch nur in kleinen Grenzen wünschenswert erscheint, besonders im Hinblick auf Steigungen, die etwa noch gegen Ende der Entladung zu nehmen sind.

Der von den meisten Elektromobilfahrern gewiss schon unangenehm empfundene Umstand, dass es einerseits absolut unmöglich ist, die von der letzten Kontrollerstellung bestimmte Maximalgeschwindigkeit zu überschreiten und andererseits kleine Variationen der einer Kontrollerstellung entsprechenden Geschwindigkeit vorzunehmen, würde durch die Möglichkeit einer Spannungsregulierung ebenfalls abgeholfen werden.

Die praktische Ausführung der Regulierung kann bewirkt werden entweder durch einen regulierbaren Widerstand, welcher in die Leitung zwischen Motor und Kontroller eingeschaltet wird, oder es werden einige Zellen der Batterie abschaltbar gemacht.

Die Spannung von 80 Volt als normale festgesetzt, würde im ersten Fall die Batterie vorteilhaft zu 44 Zellen gewählt, deren Endspannung dann $44 \times 1{,}8 = 79{,}2$ Volt beträgt. Der Regulierwiderstand müsste, da ihn der gesamte Strom passiert, ziemlich stark dimensioniert sein. Beim Laden kann er ebenfalls als Vorschaltwiderstand verwendet werden, womit der Vorteil verknüpft ist, dass die Ladung direkt von 110 Volt-Anlagen aus erfolgen kann, auch wenn dieselben nicht besonders behufs Ladung mit Widerständen ausgerüstet sind.

Im zweiten Fall könnte die eigentliche Batterie aus 40 Zellen bestehen, welcher 4 weitere Elemente zugefügt sind, die einzeln ab- bezw. zuschaltbar sind. Da diese Zellen erst eine nach der andern zugeschaltet werden, wenn die Spannung der Hauptbatterie unter 80 Volt gesunken ist, so könnten sie, um eine Gewichts- und Preisersparnis zu erzielen kleiner gewählt werden als die anderen Zellen. Bei ihrer Grössenbestimmung ist nur zu berücksichtigen, dass sie mit derselben Stromstärke beansprucht werden, wie die eigentliche Batterie. Bei der Ladung müssten sie entsprechend früher abgeschaltet werden.

Bei Vergleichung beider Reguliermethoden ist folgendes zu beachten: Die Anwendung eines Regulierwiderstandes (der hier ja nur wenige Kontakte nötig hat) ist relativ einfach, es ist jedoch mit derselben ein nicht unwesentlicher Energieverlust verbunden. Dieser ist bei der Benutzung von Nachschaltzellen vermieden, diese kompliziert aber die Batterie selbst und den Anschluss der Batterie im Wagen.

Wenn auch der einfache Automobilfahrer die Spannungsregulierung für überflüssig hält und die dadurch verursachte Vermehrung der zu bedienenden Apparate befürchtet, so dürfte vom fachmännischen Standpunkt aus die Konstanthaltung der Spannung doch als empfehlenswert und zum mindesten als ein Fortschritt in der theoretischen Ausbildung der Akkumobil-Technik bezeichnet werden können.

APPARAT ZUR INDUSTRIELLEN FABRIKATION DES FLUORS.

Das Fluor ist zum ersten Male im Jahre 1886 durch Moissan hergestellt worden, indem er eine Lösung von Fluorkalium in Fluorwasserstoffsäure elektrolysierte. Der Apparat besteht aus einer U-förmig gebogenen Platinröhre, in welcher sich 2 Iridium-Platin-Elektroden befinden, die in dem Rohre durch Flussspatstöpsel festgehalten werden und zugleich als Isolatoren dienen. Das Rohr steckte in einer Lösung von Methylchlorid, das durch einen trockenen Luftstrom auf — 50° abgekühlt wurde. An der inneren Wandung des Platinrohres setzte sich ein leichter Niederschlag des Fluorhydrats des Fluorkaliums ab, der nicht nur den Platinapparat vor Zerstörung schützt, sondern auch verhindert, dass derselbe als bipolare Elektrode zur Wirkung kommt. Jüngst hat Herr Moissan das Platinrohr durch ein Kupferrohr ersetzt, das sich im Innern mit einer Schicht von Fluorkupfer bedeckt. Das Fluor ist noch nicht in grösserem Massstabe zur Anwendung gekommen, doch ist es wahrscheinlich, dass man dies noch erreichen wird.

Der Apparat besitzt ausser seinem hohen Preise den Uebelstand, dass er selbst bei der Darstellung des Metalloides grosse Kosten erfordert; denn infolge des grossen Widerstandes des Apparates wird eine bedeutende Menge elektrischer Energie vergebraucht, und da der grösste Teil dieser elektrischen Energie in Wärmeenergie umgewandelt wird, so ist es schwierig, einen solchen Apparat auf niedriger Temperatur zu erhalten.

Zwei ehemalige Schüler des Herrn Moissan, C. Poulenc und M. Meslans, haben versucht, das Fluor für industrielle Zwecke darzustellen. Um einen wirklich praktischen Apparat zu erhalten, war es ihnen hauptsächlich darum zu thun, folgende 3 Hauptpunkte zu lösen:

1. Unterdrückung der Flussspatisolatoren, sowie jeder anderen Verbindung in der Anodenzelle, in der sich das Fluor bildet;

2. Zusammensetzung eines Diaphragmas, das in elektrolytischer Beziehung unwirksam ist und die Anoden- und Kathoden-Zelle von einander trennt, das ferner möglichst wenig

Widerstand leistet und eine vollständige Trennung der beiden Gase, Fluor und Wasserstoff, ermöglicht.

3. Vergrösserung der nutzlichen Oberfläche der Elektroden und Verminderung des elektrolytischen Ueberzuges, der sich an

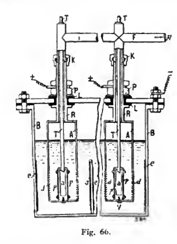


Fig. 66.

ihnen absetzt und der den Widerstand des Apparates vermindert, woraus eine Vermehrung der Leistungsfähigkeit und eine Verminderung der Erwärmung des Bades resultiert.

Diese Bedingungen sind dadurch erfüllt worden, dass als Diaphragma ein Kupfer-

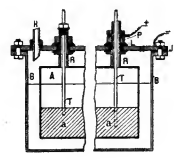


Fig. 67.

gefäss verwandt wurde, das mit V-förmigen Oeffnungen versehen ist. Diese gestatten die freie Berührung der Anoden- und Kathoden-Flüssigkeiten, genügen aber für den Durchgang der Gase. Als Diaphragma dient ein Goldschlägerblättchen. Ein Kupferrohr, das zum Abfluss des Fluors dient, wird an den oberen Teil des Gefässes angelötet. Dieses enthält die Anoden und wird in ein zweites Kupfergefäss, das als Kathode dient, derart hineingestellt, dass die Oeffnungen über der in dem zweiten Gefäss befindlichen Flüssigkeit liegen.

Sobald der Strom geschlossen ist, wirkt das ganze Anodengefäss als Anode, und das sich entwickelnde Fluor greift das Kupfer an und bedeckt es mit einem dünnen isolierenden Ueberzug von Kupferfluorür, so dass die Platin-Anoden sehr kräftig zu wirken beginnen.

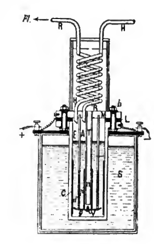


Fig. 68.

Der ganze kupferne Teil des Apparates, der mit dem positiven Pole der Stromquelle in Verbindung steht, verhält sich nun wie eine unwirksame Masse, und darin liegt die originelle und interessante Idee der Herren Poulenc und Meslans.

Zwei verschiedene Apparate sind konstruiert worden und auf der Ausstellung in Paris in der Klasse 24 ausgestellt worden; einer für industrielle und einer für Laboratoriumszwecke.

Apparat für Industriezwecke. Die Figuren 66 und 67 stellen die Schnitte durch den Apparat dar.

B ist ein kupferner, rechtwinkliger Bottich, der den Elektrolyten enthält [Lösung von Fluor-Kalium in Flusssäure]. Ein Deckel, gleichfalls aus Kupfer, ist auf diesem Gefäss

mittels Bolzen befestigt. Eine Kautschukverbindung stellt die Dichtigkeit her.

Das Ganze wird mit dem positiven Pole der elektrischen Stromquelle verbunden. Kupferplatten e stehen in Verbindung mit der Gefässwand und wirken zwischen den verschiedenen Anodenzellen als Kathoden. Dieses Gefass wird von aussen abgekühlt.

A ist ein rechteckiges kupfernes Gefäss, das unten geschlossen ist und oben die Rohransätze R trägt, welche zur Befestigung und zum Abfluss des Fluors dienen. Die Rohransatze sind von dem Deckel durch die Kautschuckeinlagen L isoliert, welche zugleich wasserdicht schliessen.

Die Anoden a a bestehen aus flachen Kupfergefässen, auf welchen Platinplatten befestigt sind und in derem Innern ein Kühlmittel zirkuliert, das durch die durch die Ansätze R R hindurchgehenden Rohre T T eingeführt wird.

Das Fluor, welches sich in den verschiedenen Anodenzellen entwickelt, wird durch ein gemeisames Rohr F in einen höher liegenden Kühler geleitet, wo es sich des mitgerissenen Fluorwasserstoffgases entledigt, das in den Apparat zurückfällt.

Desgleichen giebt der Wasserstoff, der sich in den Kathodenzellen entwickelt, durch Abkühlung die mitgeführten Sauredämpfe ab.

Die Wände der Gefässe A A sind im unteren den Anoden gegenüber liegenden Teile durchbrochen; dünne Kupferbleche d d, welche bei V umgebogen und übereinander befestigt sind, rahmen das Diaphragma ein.

Diaphragma und Anode werden nun beide mit dem positiven Pole verbunden; der ganze kupferne Teil des Apparates bedeckt sich alsdann sofort mit Kupferfluorür.

Durch diese Anordnung wird folgendes erreicht:

1. Da das Fluor bis zu seinem Austritt aus dem Apparat nur mit Metallwänden in Beruhrung steht, sind keine Stöpsel aus Flussspat erforderlich; der Kautschuk genügt für das mit Flusssäure behaftete Wasserstoffgas.

2. Die Ausdehnung der Elektroden ist unbeschränkt, und ihre Annäherung kann bis auf einige Centimeter beschränkt werden.

3. Der geringe Widerstand des elektrolytischen Ueberzuges erlaubt eine sehr gute Ausnutzung der Stromenergie.

4. Die Abkühlung der Anode vermindert die zerstörenden Wirkungen sehr wesentlich; auch braucht die Masse des Elektrolyten weniger stark abgekühlt werden, was auf die Elektrolyse einen guten Einfluss ausübt.

Die Gewinnung der Flusssäure kann zur industriellen Erzeugung des Fluors dienen. Es kann erhalten werden durch die Destillation des Fluorhydrats des Fluorkaliums, das in einer kupfernen Retorte geschmolzen wird.

Apparat für Laboratorien. Figur 68 stellt einen Vertikalschnitt durch einen solchen dar. Er basiert auf demselben Prinzip wie der vorhergehende; er fasst jedoch nur 150 cm³ Flussigkeit.

G ist ein cylindrisches kupfernes Gefäss, das den Elektrolyten enthält und dessen Wände als Kathode dienen.

M ist ein kupferner Deckel, der von dem Gefäss E durch die Kautschukscheibe L, die zugleich als Verbindung dient, isoliert wird. Dieser Deckel ist durch die isolierten Bolzen b befestigt.

Auf diesem Deckel sind angelötet:

1. Das Rohr A, das unten bei d durchbrochen ist.

2. Das Rohr T, welches in das die Kühlflüssigkeit enthaltende Gefäss mündet. Das unten geschlossene Rohr T trägt eine Platinhülse p und die durch die kupferne Schraube V befestigte Kupferplatte g.

3. Zwei Schlangenrohre, von denen das eine R zur Abscheidung des Fluors und das andere H zur Abscheidung des Wasserstofles dient; ferner sind sie zur Kondensation der mitgerissenen Flusssäuredämpfe bestimmt.

Das Ganze ist mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden.

Das Kathodengefäss selbst steht ebenfalls in einem kühlenden Gemisch.

Der Apparat funktioniert in derselben Weise wie der vorhergehende; sobald der Strom geschlossen ist, bedeckt sich das Diaphragmarohr A d mit Kupferfluorür, und nur die von innen abgekühlte Platinanode p und die von aussen gekühlte Kupferwand tragen zur Zersetzung der Elektrolyten bei.

Welche Zukunft das für industrielle Zwecke hergestellte Fluor haben wird, lässt sich nicht vorhersagen; in jedem Falle ist die Methode der Herren Poulenc und Meslans sehr interessant. -hl.

ÜBER DIE BERECHNUNG DER LEITUNGSFÄHIGKEIT WÄSSRIGER LÖSUNGEN VON SALZSÄURE UND SCHWEFELSÄURE.

Von *J. Barnes.*

Die Vorherbestimmung der Leitungsfähigkeit verdünnter wässriger Elektrolyten, die zwei Ione enthalten und welche ein Ion gemeinsam haben, ist, wie gezeigt wurde, möglich mit Hilfe der Dissociationstheorie, wenn die Elektrolyten Salze sind oder ein Salz und eine zweiatomige Säure, wie z. B. Salzsäure. Die im vorliegenden Berichte beschriebenen Experimente wurden auf Anregung Professor Mac Gregors gemacht, um Gewissheit zu erlangen, ob man die Leitungsfähigkeit in einer Mischung von Salz- und Schwefelsäure vorherbestimmen kann. Der Versuch, die Leitungsfähigkeit einer zusammengesetzten Lösung, die also einen Bestandteil Schwefelsäure enthält, zu berechnen, ist von grossem Interesse, besonders wegen der Thatsache, dass man eine Form der Ionisation annimmt, welche wechselt mit der Konzentration der Lösung, deren Moleküle sich in verdünnten Lösungen in 2H und SO_4 dissociieren, in stärkeren jedoch teilweise in H und HSO_4. Es ist deshalb unmöglich, die Leitungsfähigkeit einer Lösung zu berechnen, deren Bestandteil eine andere Art der Ionisation hat.

Ich habe deshalb angenommen, dass die Art der Ionisation in mässig verdunnten Lösungen, die ich prüfte, dieselbe sein würde, wie man sie gewöhnlich bei grosser Verdünnung annimmt. Die Leitungsfähigkeit einer Mischung von zwei Lösungen der Elektrolyten 1 und 2, mit einem gemeinsamen Ion und bestimmter Art der Ionisation, wird, gemäss der Dissociationstheorie, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$k = \frac{1}{p(v_1 + v_2)} (a_1 v_1 n_1 \mu_{\infty 1} + a_2 v_2 n_2 \mu_{\infty 2}) \quad \text{(A)}$$

v_1, v_2 sind die Volumen, n_1, n_2 die Konzentration der Lösungen, μ_1, μ_2 die specifischen molekularen Leitungsfähigkeiten einfacher Lösungen der Elektrolyten bei unbegrenzter Verdünnung, a_1, a_2 die Ionisationskoeffizienten der entsprechenden Elektrolyten in der Mischung und p das Verhältnis des Volumens der Mischung zu der Summe der Volumina der einzelnen Lösungen.

Professor Mac Gregor hat gezeigt, dass die Ionisationskoeffizienten einer Mischung dieser Art durch Lösung von vier Gleichungen gefunden werden können, und ich habe in einer früheren Abhandlung auseinandergesetzt, dass, wenn man diese Gleichungen in eine andere Form bringt und wenn man eine graphische Methode anwendet, sie leicht gelöst werden können, selbst in Fällen, in denen nur wenige Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit einfacher Lösungen der Elektrolyten in den Mischungen vorliegen.

Die Formen der bezüglichen Gleichungen sind folgende:

$$k_1 = \frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 2}} k_2,$$

$$\frac{N_1}{C_1} + \frac{N_2}{C_2} = 1$$

$$k_1 = f_1(C_1)$$

$$k_2 = f_2(C_2)$$

k und C sind die örtlichen Leitungsfähigkeiten und örtlichen Konzentrationen. N die Konzentrationen der Mischung. Mit der örtlichen Leitungsfähigkeit und der örtlichen Konzentration eines Elektrolyten in einer Mischung ist die Leitungsfähigkeit und die Konzentration des Teiles oder der Gegend der Mischung gemeint, die ein Elektrolyt mutmasslich einnimmt. Die Methode, mit Hilfe dieser Gleichungen die Ionisationskoeffizienten zu berechnen, ist in meiner früheren Abhandlung beschrieben; zuerst ist die Bestimmung von k und C nötig. Bei der Berechnung der Leitungsfähigkeit erspart man jedoch Arbeit, wenn man, anstatt der Bestimmung der Ionisationskoeffizienten, die Leitungsfähigkeit durch k und C ausdrückt.

Zu diesem Zwecke haben wir:

$$a_1 = \frac{k_1}{C_1 \mu_{\infty 1}},$$

und

$$a_2 = \frac{k_2}{C_2 \mu_{\infty 2}}.$$

Demnach erhält Gleichung A folgende Form:

$$k = \frac{1}{p(v_1 + v_2)} \left(\frac{k_1 n_1 v_1}{C_1} + \frac{k_2 n_2 v_2}{C_2} \right)$$

In meinen Experimenten fand ich es als praktisch, p als Einheit anzunehmen, die Volumina der gemischten Lösungen waren in allen Fällen gleich.

Die obige Gleichung erhält dann folgende Form:

$$k = \frac{1}{2}\left(\frac{k_1 n_1}{c_1} + \frac{k_2 n_2}{c_2}\right) \cdots (B)$$

Die Arbeit k zu finden mit Hilfe der Gleichung (B) bedingt folgendes: 1. Die Herstellung und Analyse von Reihen einfacher Lösungen beider Säuren; 2. Beobachtungen über das specifische Gewicht der einfachen Lösungen und ihrer Mischungen; 3. die Messung der Leitungsfähigkeit von Reihen einfacher Lösungen; 4. die Messung der Leitungsfähigkeit der Mischungen von Lösungen; 5. die Bestimmung der örtlichen Leitungsfähigkeit und örtlichen Konzentrationen der Elektrolyten in der Mischung; 6. die Berechnung der Leitungsfähigkeit der Mischungen mit Hilfe dieser Angaben. Die Beobachtungen wurden in dem physikalischen und chemischen Laboratorium des Dalhousie College in Halifax ausgeführt.

Experimentelle Methoden.

Die Salzsäure wurde von Eimer & Amend bezogen, die Schwefelsäure von Merck & Co. Das bei der Bereitung der Lösungen benutzte destillierte Wasser wurde nach einer in einer früheren Abhandlung beschriebenen Methode dargestellt und hatte eine Leitungsfähigkeit von 0.95×10^{-6} bis 1.01×10^{-6}, ausgedrückt in Kohlrauschs neuer Einheit (ohm^{-1} cm^{-1}).

Der Gehalt an Salz- und Schwefelsäure in der Lösung wurde volumetrisch bestimmt mit Hilfe wassriger Losungen von Kaliumhydroxyd, dessen Konzentration täglich durch Titration mit bekannten Quantitäten fester Oxalsäure bestimmt wurde. Der Indikator war Phenolphthalein. Die Kaliumhydroxydlösungen befanden sich in Stöpselflaschen, von denen jede ein Rohr mit Natronkalk enthielt.

Die Pipetten und Büretten waren kalibriert. Das spec. Gewicht bei 18° wurde für viele der einfachen Lösungen mit einem Pyknometer nach Ostwald-Sprengel bestimmt.

Das Bad, welches angewendet wurde, um zur Bestimmung des Widerstandes eine konstante Temperatur zu erhalten, enthielt Wasser, das durch einen mechanischen Apparat beständig in Bewegung gehalten wurde, der durch einen von Henricis Heissluftmotoren getrieben wurde. Dieser Motor arbeitete geräuschlos und wurde deswegen dem fruher gebrauchten hydraulischen Motor vorgezogen. Die Thermometer konnten bis auf $^1/_{100}$° abgelesen werden. Sie waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin geprüft.

Der Widerstand der Lösungen wurde in einer U förmigen Zelle gemessen, die Elektroden aus starkem Platin hatte, welche durch dicke Platindrähte mit den Ebonitplatten verbunden waren. Diese Elektroden wurden in der von Lummer und Kurlbaum vorgeschlagenen Lösung mit Platin überzogen. Den Reduktionsfaktor, durch welchen die in dieser Zelle erlangten Leitungsfähigkeiten auf den von Kohlrausch angewendeten Wert reduziert werden, erhielt man, indem man die Werte der Leitungsfähigkeiten zweier Lösungen von doppelt krystallisiertem, reinem Kaliumchlorid von verschiedenen Konzentrationen mit den von Kohlrausch gegebenen Werten für dieselben Konzentrationen desselben Salzes verglich. Das Verhältnis von Kohlrauschs Wert zu dem beobachteten giebt den Reduktionsfaktor. Er wurde stets vor und nach einer Reihe von Beobachtungen bestimmt, und man fand ihn in beiden Fällen immer gleich.

Lösungen verschiedener Konzentrationen von jeder Säure wurden hergestellt und sorgfältig analysiert. 50 ccm von einer dieser Lösungen wurden in die elektrolytische Zelle gebracht und durch Hinzufügen einer bestimmten Wassermenge bei 18° zwei Verdünnungen hergestellt. Dann verfuhr man mit den anderen hergestellten Lösungen in derselben Weise, bis man eine genügende Anzahl von Werten über die Leitungsfähigkeit erhalten hatte. Die Mischungen bestanden aus gleichen Voluminis der entsprechenden Lösungen bei 18°; die Mischung wurde dann in die Zelle gebracht.

Eine eingehendere Beschreibung der oben erwähnten Apparate und Methoden befindet sich in meiner früheren Abhandlung über die Leitungsfähigkeit.

Resultate der Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit bei einfachen Lösungen.

Fur die Bestimmung der örtlichen Leitungsfähigkeiten (k) und der örtlichen Konzentrationen (E) in der Mischung muss man einige Kurven entwerfen, welche das Verhältnis der Leitungsfähigkeit zu der Konzentration jeder Saure zeigen. Bei einem der Elektrolyten (man wählte Salzsäure) mussten die Werte der Leitungsfähigkeit, bevor man sie aufzeichnete, mit einer Konstante multipliziert werden; diese Konstante ist das Verhältnis

der specifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung für die beiden Säuren. Man benutzte Kohlrauschs letzte Bestimmungen der Werte für die molekulare Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung bei 18° für die beiden Sauren, nämlich für Salzsäure 3774 und für Schwefelsäure 3955; beide Werte sind in Kohlrauschs neuer Einheit ausgedrückt. Das Verhältnis ist haher 1.048.

Tafel I.

HCl. (36.46)			$^1/_2H_2SO_4$. (49.04)	
Konzentration (n_1)	Spec. Leitungsfähigkeit (k_1)	$\frac{\mu\infty_2}{\mu\infty_1} k_1$	Konzentration (n_2)	Spec. Leitungsfähigkeit (k_2)
2.66	6018.	6305.	4.11	6158.
2.13	5281.	5534.	2.95	4948.
1.74	4627.	4848.	2.20	3947.
1.42	3994.	4185.	1.74	3255.
1.02	3055.	3201.	1.28	2472.
.716	2268.	2376.	.890	1779.
.502	1640.	1718.	.523	1070.
.344	1148.	1203.	.452	932.5
.265	898.3	941.2	.304	637.4
.188	645.3	676.2	.197	421.8
.126	439.7	460.8	.108	241.5
.0951	334.9	350.9	.0967	218.8
.0810	287.9	301.6	.0603	148.4
.0559	201.0	210.6	.0352	93 77
.0356	129.3	135.5	—	—
.0262	94.67	99.20	—	—

Tafel I giebt die Daten, die man aus den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit erhalten hat, um diese Kurven zu entwerfen. Die Konzentrationen sind in Gramm-Aequivalenten pro Liter bei 18° ausgedrückt. Die Atomgewichte sind auf Sauerstoff (16,00) bezogen und dieselben, die Kohlrausch angewendet hat. Die spezifischen Leitungsfähigkeiten sind die bei 18° und in Kohlrauschs neuer Einheit ausgedrückt.

Bestimmungen von p.

Wenn gleiche Volumina einfacher Lösungen gemischt werden, so ist das durch p ausgedrückte Verhältnis gleich dem Verhältnis des specifischen Gewichts der Mischung zu dem mittleren specifischen Gewicht der einzelnen Lösungen. Die Tafel II zeigt, dass man das Verhältnis praktisch gleich 1 setzt für die meisten der geprüften konzentrierten Lösungen.

Resultate der Beobachtungen und Berechnungen über die Leitungsfähigkeit von Mischungen.

Tafel III enthält die Resultate der Beobachtungen und Berechnungen über die Leitungsfahigkeit von Mischungen der Säuren, die man mit Hilfe der darin angegebenen Daten gefunden hat. Die örtliche Konzentration k_1 der Salzsäure kann aus dem Werte mit Hilfe der Gleichung

$$k_1 = \frac{\mu\infty_1}{\mu\infty_2} \cdot k_2$$

k_2, erhalten werden.

k_2 ist die örtliche Konzentration der Schwefelsäure. Die specifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung haben die oben angegebenen Werte. In dieser Tafel sind die Leitungsfahigkeiten und Konzentrationen wie in Tafel I ausgedrückt. Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Leitungsfahigkeiten sind als Prozente der beobachteten Werte angegeben.

Tafel II.

Einfache Lösungen					Spec. Gew. d. Mischung bei 18°
Konzentration		Spec. Gew. bei 18° C.		Mittleres spec. Gewicht	
H Cl	$^1/_2 H_2 SO_4$	H Cl	$^1/_2 H_2 SO_4$		
3.05	2.95	1.0525	1.0912	1.0719	1.0720
2.13	1.74	1.0371	1.0549	1.0460	1.0462
1.02	1.74	1.0182	1.0549	1.0366	1.0365
.502	1.74	1.0091	1.0549	1.0320	1.0319

Tabelle III.

Konzentrationen Lösungen		Oertliche Leitungsfähigkeit der	Oertliche Konzentrationen		Specifische Leitungsfähigkeit der Mischung		Differenz
HCl (n_1)	$^1/_2$ H_2SO_4 (n_2)	$^1/_2$ H_2SO_4 (k_2)	HCl (C_1)	$^1/_2$ H_2SO_4 (C_2)	Berechneter Wert	Beobachteter Wert	pro Hundert
3.80	2.95	6522.	2.83	4.50	6324.	6252.	+ 1.15
3.05	2.95	6013.	2.44	3.95	5840.	5784.	+ .97
1.74	2.95	4905.	1.77	2.92	4786.	4763.	+ .48
.0810	2.95	2948.	.925	1.55	2938.	2918.	+ .70
.804	.917	2240.	.669	1.15	2178.	2169.	+ .41
.328	.917	1495.	.432	.739	1469.	1464.	+ .34
.0521	.917	1036.	.292	.503	1033.	1035.	— .19
1.64	.291	2910.	.907	1.53	2788.	2779.	+ .32
1.02	.291	2018.	.596	1.02	1936.	1934.	+ .10
.804	.291	1668.	.487	.831	1606.	1607.	— .06
.328	.291	886.0	.249	.429	857.3	856.7	+ .07
.0810	.291	459.1	.125	.215	452.7	454.7	— .44
1.74	.0352	2832.	.880	1.48	2705.	2704.	+ .04
.502	.0352	927.8	.261	.450	888.0	889.6	— .18
.0951	.0352	219.2	.0581	.0967	211.1	211.8	— .33
.0810	.0352	194.7	.0515	.0823	187.8	188.3	— .27
.0521	.0352	143.1	.0376	.0575	138.4	138.5	— 08
.0264	.0352	96.65	.0256	.0363	94.43	94.54	— .12

In dieser Tafel ist bei den ersten Beobachtungsreihen, in denen die Konzentration der Lösung von Schwefelsäure konstant ist, während die Salzsaure eine veranderliche Konzentration hat, zu bemerken, dass die berechneten Werte alle grösser als die beobachteten sind, und dass die Differenzen sich entsprechend vermehren wie die Konzentration der Salzsäure zunimmt. Dies gilt auch für die zweiten und dritten Reihen, mit Ausnahme der schwacheren Salzsäurelösungen, bei denen der berechnete Wert nicht kleiner ist als der beobachtete. Professor Mac Gregor zeigte in einer Note zu meiner früheren Abhandlung, in welcher ich auf eine der obigen ähnliche regelmässige Progression für die Reihen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfatlösungen, die zum grössten Teil mässig konzentriert waren, aufmerksam machte, dass die regelmässige Progression zwei Fehlerquellen entstammen kann. Die zweite Quelle, nämlich die Unmöglichkeit mit absoluter Genauigkeit die Kurven für Verdünnung und Konzentration zu ziehen, ist, wie ich meine, betrachtlich verringert worden, denn für diese Kurven, welche bei mässiger Konzentration sich sehr schnell krümmen, wurden die Kurven der Konzentration und spezifischen Leitungsfähigkeit angewendet, die nur eine schwache Krümmung haben und daher leicht interpoliert werden können. Die andere Fehlerquelle, nämlich für den Wert des Ionisationskoeffizienten den Quotienten aus der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung anzuwenden, bleibt noch bestehen. In den vierten Reihen, in denen die beiden ersten Mischungen nur mässig konzentriert sind und die andern vier verdünnt genannt werden können, ist diese regelmässige Progression verschwunden, und die Differenzen sind mit Ausnahme der ersten Mischung alle negativ. Das Verschwinden der Progression hängt mit den oben erwähnten Fehlerquellen zusammen; denn in verdünnten Lösungen üben sie beide nur eine geringe Wirkung auf das Resultat aus. Zwei Gründe können dafür angegeben werden, dass alle Zeichen in den vierten Reihen negativ sind. 1. Der Gebrauch der oben erwähnten Werte der spezifischen molekularenLeitungsfähigkeit bei unbegrenzter

Verdünnung; denn wenn einer der benutzten Werte nicht richtig ist, so muss er bei allen berechneten Werten über die Leitungsfähigkeit einen Irrtum bezüglich des Zeichens veranlassen. Es liegt auch die Möglichkeit, auf die oben bingewiesen wurde, vor, dass sich die Schwefelsäure nicht nur in die Ionen 2H und SO_4, sondern auch H und HSO_4 spaltet.

Es ist auch möglich, wenn man die oben erwähnten Reihen herstellt, Reihen von Miscbungen zu erlangen, die eine konstante Konzentration für Lösungen von Salzsäure und veränderliche Konzentrationen für Lösungen von Schwefelsäure haben. Man wird bei diesen Reihen finden, dass sie dieselbe gleicbmässige Progression wie die obigen aufweisen. Es sei darauf hingewiesen, dass in den letzten drei Reihen der Tafel III, bei denen das Zeichen für die Differenz wechselt, sich dieser Wechsel dann ereignet, wenn die durchschnittliche Konzentration der Mischung ungefähr 0.6 Gramm Aequivalente beträgt.

Da der Febler, der meinen Experimenten anhaftet, sich auf ungefähr $\pm 0{,}3\,^0/_0$ beläuft, so kann man, da die Differenzen in den letzten drei Reihen sämtlich innerhalb oder in wenigen Fällen etwas ausserbalb dieses Fehlers liegen, schliessen, dass die Leitungsfähigkeit von Mischungen verdünnter Lösungen von Salz- und Schwefelsäure berechnet werden kann innerhalb der Grenzen meines experimentellen Fehlers. Die Berechnung geschieht mit Hilfe der Dissoziationstheorie und auf die Voraussetzung hin, dass die Schwefelsäure sich in 2H und SO_4 zerlegt bis zu einer durchschnittlicben Konzentratrion von ungefähr 0,5 in solchen Fallen, in denen die Konzentration bezüglich der Schwefelsäure verhältnismässig gross ist und bis zu einer Konzentration von ungefahr 0,9 in solchen Fällen, wo die Konzentration bezüglich dieser Säure verhältnismassig klein ist.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank*. (Fortsetzung.)

4. Ueber ein neues thermoelektrisches Pbänomen, das im Voltaschen Fundamentalversuch implicite entbalten ist.

Die Abkühlung des ganzen Zn-Stückes beim Voltaschen Fundamentalversuch, welche ein neues thermoelektrisches Phänomen darstellt, haben wir aus der thermoelektrischen Auffassung jenes Versuches hergeleitet.

Aber die Idee der Existenz eines derartigen neuen Phänomens drängt sicb noch in anderer Weise auf: in einer Form, die derjenigen gleicht, durch welche sich die Existenz des Planeten Neptun oder die des cbemischen Elementes Argon verriet, nämlich durcb Unregelmässigkeiten*), die bestehen zwischen den von der Theorie zufolge der empirischen Formel der E. M. K. eines Thermoelements geforderten absorbierten Wärmemengen und denjenigen Zahlen, welche die Stärke des Thomsonschen Phänomens angeben. Die genaue empirische Formel für die E. M. K. eines Thermoelementes ist $E = \alpha t + \frac{\beta}{2} t^2$; α und β sind empirisch bestimmt und lassen sich aus Tabellen entnehmen (z. B. Riecke, Lehrbuch der Physik. II, S. 320), t ist die Temperaturdifferenz der Lötstellen.

Die Theorie lehrt nun dieses: Alle elektromotorischen Kräfte, die aus der Wärme entspringen, sind $E = \gamma T$; γ hängt ab von den Stoffeigenschaften; T = absolute Temperatur. Um mit Hilfe der empirischen Formel die E. M. K. auf diese Form zu bringen, ist zu bedenken, dass

1. $t = T - C$, wenn t die Temperatur nach Angabe der gewöhnlichen Thermometer; C = Konstante,
   also $dt = dT$; $dE = \gamma dT$, somit
2. $E = \frac{dE}{dT} T$.

Dieser Ausdruck lässt sicb aber mit Hilfe des empirischen Ausdrucks berechnen: $\frac{dE}{dT} = \alpha + \beta t$, folglich $E = T \frac{dE}{dT} = \alpha T + \beta t T$.

W. Tbomsen setzte $\beta t T = \sigma t$, also $\sigma = \frac{\beta T}{\mathfrak{A}}$ auf Calorien reduzirt, wenn $\mathfrak{A}$ = mechanisches Wärmeäquivalent.

*) Riecke, Lehrbuch der Physik, II, § 552, S. 326.

Dabei setzte er offenbar voraus, dass sich αT ganz auf die Kontaktstelle bezieht, also nur von dieser als Peltiersche Kälte absorbiert wird. Ausgeschaltet wird die Kontaktstelle, indem man einem Metall allein eine Temperaturdifferenz erteilt. Misst man dann die absorbierte Wärmemenge in diesem, bei Durchgang eines Stromes, so erhält man σ allein, wenn eben in α nichts von dieser Absorption eingeht. Nach der Theorie ist also die Wärme, welche von dem Gliede β herstammt $\sigma^1 = \frac{T}{\mathfrak{A}}\beta$; berechnet man mit Hilfe der Tabellenwerte β die Werte σ^1, so zeigt sich, dass diese Werte nicht mit den Thomsonschen genau übereinstimmen. Die vorliegende Theorie über das Phänomen ist also nicht vollkommen. Dies rührt eben daher, dass für $t = 0$ der Effekt der Wärmeabsorption in den Metallen nicht $= 0$ wird, also nicht durch σti, sondern durch $\sigma ti +$ Konst $\times$ i auszudrücken ist.

Beispiele: Diejenige Wärme, welche aus dem Gliede β stammt, ist für Cadmium, das ein $\beta = 4{,}29$ auf Blei bezogen besitzt. $\frac{273}{42000000} \cdot 4{,}29 \infty \frac{27}{10^6}$ pro 1 Amp. und Sekunde pro $t = 1^0$ bei $T = 273^0$, während Thomsons σ ist $\frac{10{,}2}{10^6}$

Für Zn $\frac{\beta T}{\mathfrak{A}} = 15{,}6 \cdot 10^{-6}$ während $\sigma = 3{,}6 \cdot 10^{-6}$

„ Ag „ $= 11{,}7 \cdot 10^{-6}$ „ $\sigma = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$

„ Cu „ $= 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ „ $\sigma = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$

also nirgends Uebereinstimmung.

Die Thomsonschen σ sind nicht durch direkte Bestimmung der absorbierten Wärmemengen pro 1^0 Temperaturdifferenz gefunden, sondern erhalten durch Reduktion auf 1^0 mittels der Formel. Diese Reduktionsformel ist also unrichtig und zu ersetzen durch eine von der Form $W_t = \sigma' t + C$, während Thomson $W_t = \sigma t$ setzte, wenn W die gesamte absorbierte Wärme, C eine Konstante ist und t die Temperaturdifferenz der Enden des Metallstabes. Der richtige Wert pro 1^0 ist also $W_1 = \sigma' + C$, während ihn Thomsen setzte $= \frac{W_t}{t}$. Der richtige Wert $\frac{W_t}{t} = \sigma' + \frac{C}{t}$ ist also nicht die pro 1^0 absorbierte Wärme. Experimentell aufzusuchen wäre dieses neue Phänomen mittels Wechselstrom, weil dadurch die Peltierschen Wirkungen ausgeschaltet werden und nach jeder Periode der ursprüngliche Zustand im Innern des Metalles wieder hergestellt wird, wodurch es zu neuer Kontaktwirkung befähigt wird.

5. Ueber das Verhalten der Oberflächenschichten der Metalle beim Volta'schen Fundamentalversuch.

Die Oberfläche eines elektrisierten Körpers, dessen Ladung in ihrer Wirkung nach aussen paralysiert ist, braucht nicht die Eigenschaften einer galvanisch polarisierten Fläche zu besitzen, nämlich zu einem Polarisationsstrom (depolarisierenden Strom), dessen Vorkommen ja zu jener Bezeichnung führte, Veranlassung geben zu können. Jedoch die Ladung, welche eine galvanisch polarisierte Fläche besitzt, ist in diesem Sinne auch paralysiert, aber bei der galvanischen Polarisation wird die Wirkung der auf der polarisierten Fläche vorhandenen Ladung nach aussen nicht in Betracht gezogen. Es wird durch das Wort Polarisation nicht daran erinnert, dass die Ladung auch paralysiert ist. Aber indem der Begriff Polarisation einen Zustand der Fläche bezeichnet, der einen Polarisationsstrom zu erzeugen vermag, wozu notwendig ist, dass sich die polarisierende Schicht entfernen kann, steckt in jenem Begriff gewissermassen schon darin, dass sie Beweglichkeit besitzt. Ein scharfer Begriff dürfte dieses Zuviel nicht enthalten. Indem also bei der Polarisation die Wirkung nach aussen nicht in Betracht gezogen wird, enthält der Begriff für uns zu wenig, anderseits wieder zuviel. Die Wahl des Namens paralysierende Schicht ist also aus dem Verlangen nach einer präzisen Ausdrucksweise hervorgegangen.

Die kleinsten bipolar elektrischen Teilchen des unseren Körper umgebenden Gases werden sich mit ihren positiven Seiten an die Oberfläche unseres negativ geladenen Körpers anlegen und dort sich hintereinander reihend, Ketten bilden, so dass sich die Oberfläche ganz ähnlich verhalten wird wie die Polfläche eines Magnetes, welchen man in Eisenfeilicht getaucht hat, wodurch sich an der Fläche ein Bart von Eisenfeilicht bildet. So kann es kommen, dass zwei vorher abgeleitete Metallstücke statische Induktion aufeinander auszuüben vermögen, denn die von der Oberfläche der Körper weggerichteten Enden dieser Fäden aus bipolar elektrischen Molekülen werden sich negativ verhalten. Aber man sieht auch ein, dass die Induktion nur schwach oder fast Null sein wird, weil die Enden dieser Fäden, da sie gleichartig elektrisch sind, auseinandergespreizt sind und sich noch mehr auseinanderspreizen werden bei Annäherung der Körper aneinander.

Ein vorher zur Erde abgeleitetes, der Kontaktwirkung unterliegendes Stück Zink

wird + elektrisch. Daraus ist zu schliessen, dass die paralysierende Schicht hängen bleibt, bei der Berührung des Zn mit Cu, also eine gewisse vom elektrischen Zustand der Körper unabhängige Haftintensität besitzt. Denn da das Zn negativ geladen ist, so würde es scheinbar unelektrisch bleiben, wenn sich die paralysische Schicht in dem Masse entfernen würde, als ihm die Elektrizität entzogen wird. Würde sich die Schicht in stärkerem Masse entfernen, so müsste Zn sogar negativ elektrisch erscheinen. Dies Hängenbleiben der paralysierenden Schicht folgt auch daraus, dass das Zn sofort wieder scheinbar unelektrisch wird, wenn man es leitend mit der Erde verbindet. Indem Elektrizität dem Zn entzogen wird, werden sich dann die freien Enden der an der Oberfläche haftenden Molekülfäden zurückbiegen, gegen die Zn — oberfläche, und ebenfalls dazu beitragen, an der Oberfläche unseres Körpers einen elektrischen Spannungszustand zu erzeugen, der sich infolge der Beweglichkeit der zurückgebogenen Enden auszugleichen strebt. Auch Umlagerungen können stattfinden, indem sich ein Teil der Moleküle mit ihren + Seiten der Zn-Oberfläche zudreht, und Zwischenlagerungen, indem sich neue bipolare Molekülreihen mit ihren — Seiten, zwischen die alten lagern. Dies gilt auch für Polarisation bei Wechselstrom.

In der Formel für den Wert des negativen Potentials eines Körpers bezieht sich μ also auf die Umgebung. In einer anderen Umgebung kann demnach das Potential einen andern Wert haben. Es können folglich zwei Stücke desselben Metalls mit verschiedener Umgebung eine kontaktelektrische Wirkung geben. Auf solchen Veränderungen des Potentials mit der Umgebung beruhen nun auch die möglichen Umkehrungen der kontaktelektrischen Ladungen eines Körperpaares in anderer Umgebung. Die Verhältnisse, die im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden sollen, werden jedoch nicht allein vom Potential der Umgebung, sondern im wesentlichen von deren paralysierenden Eigenschaften und den Haftintensitäten der neuen paralysierenden Schichten an den Oberflächen der Körper bedingt. Durch Entfernung der paralysierenden Schicht (z. B. mittels eines Spatels) muss die negative elektrische Ladung der Körper nach aussen hin bemerkbar werden. Je schwerer sich die paralysierende Schicht bilden bezw. erneuern kann, desto dauerhafter wird die Ladung erscheinen. Also alle Umstände, die geeignet sind, die Haftintensität an der Oberfläche herabzusetzen, werden dieses Verhalten begünstigen. Dadurch wird ein von Boyle*) gefundener Satz verständlich: »Die Elektrizität ist um so stärker und dauerhafter, je reiner, wärmer, glatter die Oberfläche des geriebenen Körpers ist.« Die negative Elektrisierung wird nämlich um so stärker, je wärmer der Körper und damit auch die + Elektrisierung des andern, denn damit die negative Elektrisierung beim ersten steigen kann, muss Aether wegen dessen Inkompressibilität zuströmen, der dem reibenden Körper entzogen wird. Dieser erscheint daher + elektrisch. Wenn solches Zuströmen von Aether unmöglich ist, so kann also keine Elektrisierung eintreten. Daher erklärt sich auch der Satz Faradays: Reine trockene Luft giebt keine Elektrizitätserregung beim Reiben an festen Körpern.

Die paralysierende Schicht kann auch Beweglichkeit haben. Die davon herstammenden Veränderungen treten besonders auffällig hervor an einem Metallstück, das von einem gut leitenden Elektrolyten umgeben ist. Von dieser Beweglichkeit wird es auch abhängen, ob sich nach Aufhebung der Erdverbindung das Potential des Metallstückes noch ändert. Diese Frage ist experimentell noch nicht aufgegriffen. Aendert sich das Potential noch, so lässt sich jetzt schon voraussehen, dass die Schnelligkeit und Stärke der Veränderung eben wesentlich von der Beweglichkeit der paralysierenden Schicht abhängen wird.

Stehen zwei verschiedene Körper in Berührung und entfernt man die paralysierenden Schicht von einem derselben, so steigt das Potential im Innern, und es findet ein elektrischer Ausgleich statt. Nähert man zwei Körper einander, die gleiches Potential im Innern haben, aber verschiedene Oberflächenschichten, die also z. B. in grosser Entfernung von einander sind und vorher in leitender Verbindung standen, so wirken die Enden der die paralysierende Schicht bildenden Molekülreihen induzierend aufeinander. Dadurch wird auch der Zustand im Innern der Metalle geändert, und es ist dadurch eine neue Ursache zum Auftreten eines Kontaktstromes gegeben, eines Stromes innerhalb der die Metalle verbindenden Leitung. Berühren sich die Körper nun vollständig, so wird ausserdem die paralysierende Schicht von der Berührungsfläche weggeschoben, dadurch steigt abermals das Potential im Innern der Metalle in verschiedenem Betrage

*) Hoppe, Geschichte der Elektrizität, § 7.

in jedem, und wir haben abermals eine Ursache für einen elektrischen Ausgleich.

Selbst wenn nach Aufhebung der Erdverbindung die Tendenz, das Potential noch etwas zu ändern, eine Wirkung entfalten würde, so könnte sogleich die Veränderung wieder paralysiert werden, so dass das Potential sogleich wieder sänke. (Aehnlich wie bei einem verdampfenden Körper die Tendenz zu Drucksteigerung vorhanden ist, wenn er in Verbindung steht mit einer Wärmequelle höherer Temperatur, als seine Verdampfungstemperatur unter den gegebenen Umständen ist.)

Hätten zwei verschiedene Körper nach Aufhebung der Erdverbindung noch keine thatsächlich präexistierende Potentialdifferenzen, so würden sich diese ohne weiteres bei leitender Verbindung der Körper ausgleichen, man hätte es mit einer gewöhnlichen elektrischen Strömung, infolge Potentialdifferenz, zu thun. Der ganze noch übrig bleibende Vorgang bei der Kontaktwirkung kann aber nicht als ein solch gewöhnlicher Ausgleich betrachtet werden, sondern alle Ursachen des Ausgleiches sind nur potentiell als Tendenz zum Ausgleich vorhanden (und werden erst ausgelöst), wie wiederholt schon gesagt und durch Analogien mit unterkühlten Körpern, Gasen etc. erläutert wurde. Auch werden solche Ursachen erst durch besondere Manipulationen bei Anstellung der Versuche geschaffen, z. B. durch Entfernung der paralysierenden Schicht, und all die Umstände, die gerade zuletzt besprochen wurden.

Bei zwei verschiedenen Körpern von gleicher Form und Oberfläche wird die Dichte und Dicke der paralysierenden Schicht verschieden sein, wenn sie mit der Erde verbunden sind, denn sie erhalten bei gleichem Potential ja verschiedene Ladungen, indem, um das Potential im Innern des Zn auf denselben Wert herabzudrücken wie im Cu, sich zum Zn eine stärkere, mehr + Elektrizität mitführende paralysierende Schicht hinbewegen muss, als zur Oberfläche des Cu. Dadurch wird für den normalelektrischen Zustand in der Formel für Metalle $\mu \frac{n}{\alpha} T$, der Wert n bestimmt, Spannungen im Aether der Körper erzeugt und damit wird die Tendenz zu elektrischem Ausgleich bei Berührung zweier Körper geschaffen.

6. Ueber die Modifikation des Phänomens der Kontaktelektrizität durch die Oberflächenschichten.

Wie die Umgebung eines Körpers die Gesetze seines freien Falles gegen die Erde modifiziert, so modifiziert die Umgebung eines Körpers sein eingeprägtes Potential; und wie man früher meinte, der Unterschied in der Fallbewegung einer Flaumfeder und eines Ziegelsteines entschiede für die von Galilei durch rein logische Analyse widerlegte Aristotelissche Anschauung. Der schwere Körper falle schneller als der leichtere, so meinte man in unserem Falle auch, dass die Einwirkung der die Körper umgebenden Gase die Ursache der Elektrizitätserregung sei, weil der Einfluss dieser Gase die Stellung der Metalle untereinander in der Voltaschen Spysreihe verändern kann. In der Entwicklungsgeschichte der Ideen über unseren Gegenstand haben daher die Oberflächenschichten die weitaus wichtigste Rolle von allen jenen Variabeln gespielt, welche die Erscheinung bedingen. Ihre wirkliche Bedeutung geht schon vollständig aus dem hervor, was über die paralysierende Schicht gesagt wurde. Indem man den grossen Einfluss derselben auf die contaktelektrischen Erscheinungen sah, glaubte man, in ihnen, wie erwähnt, die Ursache der Elektrizitätserregung zu finden, früher und heute noch, wie ja die Anerkennung beweist, dessen sich die „chemische Theorie" in der Form der elektrolytischen Lösungstension erfreut; man verlegte in sie den „Sitz der elektromotorischen Kraft". Obwohl wir den Gedankengang begreiflich finden, der zu einer solchen Frage nach dem Sitz der E. M. K. gedrängt hat, so darf man doch nicht mehr so reden, nachdem wir Potential als Druck erkannt haben Denn von einer Kraft kann man nie dieses Bild gebrauchen, da derselben nur Grösse und Richtung zukommt, indem man den Angriffspunkt derselben ja beliebig in ihrer Richtung verlegen kann. Und das Potential ist eine Kraft in diesem Sinn. Jene Frage wäre berechtigt, wenn das Potential eine Energie darstellte, da man thatsächlich von der Lokalisation einer solchen sprechen kann. Bei der Dampfmaschine z. B. hätte es sicher keinen Sinn, nach dem Sitz der motorischen Kraft zu fragen, denn entweder befände er sich an der Vorderfläche des Kolbens oder im Innern des Dampfkessels oder am Umfang des Schwungrades. Dagegen hat es wieder einen Sinn, nach dem Sitz der Erregung zu fragen. Dieser ist nicht in einer Kontaktfläche, sondern in der ganzen Masse der Metalle zu suchen, und hier behält Volta recht mit

*) Unterredungen und mathematische Demonstrationen etc. 1. und 2. Tag, S. 57. Oswalds Klassiker Nr. 11.

seinem Satze: Die Metalle sind Erreger und Beweger der Elektrizität. Und zwar bildet zufolge der Ueberlegungen in der Abhandlung des thermoelektrischen Potential die Wärme die Ursache der Kontaktpotentiale. Die Ursache des Auftretens eines solchen Potentials ist also in das Innere der Metalle zu verlegen. Bei der Berührung zweier Metalle findet dann nicht eine Erregung, sondern eine Störung des elektrischen Zustandes statt. Bezeichnen wir diese als primäre, so ist der Einfluss der Oberflächenschichten als sekundäre Störung des elektrischen Zustandes zu bezeichnen, aber durchaus nicht als eine Quelle elektrischer Erregung.

In den Oberflächenschichten direkt sah z. B. Gerland die Ursache der E. M. K., indem er die Annahme macht, dass die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit die Ursache des Spannungsunterschiedes ist. Indirekt, nämlich in der Herstellung einer Oberflächenschicht, sieht in ihnen die elektrolytische Lösungstension die Ursache des Spannungsunterschiedes.

Wir können nur sagen, dass die Grösse des ausgleichbaren Potentials eines Metalles mitbestimmt wird von der Haftintensität der paralysierenden Schicht, aber nicht verursacht, indem n und μ dadurch bestimmt werden. Die eigentliche Ursache bleibt die innere Bewegung.

In manchen Medien kehren sich die Erscheinungen um, derart, dass der Sinn der Elektrisierung der 2 in Kontakt gebrachten Metalle der entgegengesetzte ist, als in der Luft; so hat man z. B. beim Kontakt $\overset{-}{Cu}|\overset{+}{Fe}$ in der Luft; dagegen $\overset{+}{Cu}|\overset{-}{Fe}$ in Schwefelwasserstoff.

Dies hängt von der Grösse μ ab, indem μ der Faktor in der Formel für das eingeprägte Potential, der von der Umgebung abhängt, der deren Einfluss angiebt. Da er jeden beliebigen Wert annehmen kann, je nach dem Medium, das den Körper umgiebt, so ist jenes Verhalten leicht erklärlich, indem dann in dem Medium, in dem die Erscheinungen umgekehrt sind, die Tendenz, einen Strom zu erzeugen, umgekehrt worden ist und beim Kontakt auch wirklich dadurch ein Strom in umgekehrter Richtung erzeugt wird.

Wenn man ein Metall in ein anderes Medium bringt, so hat man es auch mit Veränderungen der verborgenen Kapazität zu thun, und zwar wird der Teil verändert, welcher durch die Oberflächenverhältnisse zu derselben beigetragen wird.

Anschaulich werden die hier vorliegenden Verhältnisse durch das in Fig. 69 skizzierte Arrangement, das daher auch sehr dazu dienen kann, das Verständnis für den Einfluss der Umgebung auf die Modifikation der kontaktelektrischen Erscheinungen und den Ueberblick über dieselben zu erleichtern.

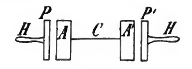


Fig. 69.

AP und *A'P'* bedeuten Kondensatoren, deren negativ geladene Platten *A* und *A'* leitend verbunden sind. *H*, *H* sind Handgriffe. Stellt man sich unter *A* und *A'* bezw. die in Kontakt kommenden Metallstücke *P* und *P'* die mit der Umgebung veränderlichen, paralysierenden Schichten vor, so kann man an diesem Modell die verschiedenen Fälle, die vorkommen können, leicht erläutern.

Im Verbindungsdraht *C* kann elektrische Bewegung von *A* nach *A'* z. B. eintreten allein durch Bewegung der paralysierenden Schichten *P* oder *P'*. Indem diese Bewegung von *P* z. B. eintritt, gegen *A* hin, sinkt der Druck in *A* und steigt in *A'*, und da beide (angenommen) vorher unelektrisch nach aussen hin sich verhielten, so muss nun *A* positiv *A'* negativ geladen sich verhalten. Ebenso kann man z. B. den Fall betrachten, wo zwei Stücke desselben Metalls, z. B. Kupfer, in verschiedenen Stadien, z. B. Luft und Schwefelwasserstoff, sich befinden und leitend untereinander verbunden sind. Wir sehen die Möglichkeit eines Kontaktstromes, also verschiedener Ladungen, ein, weil die paralysierten Schichten verschieden sind, indem deren Beweglichkeit, Haftintensität und Distanz vom Metallstück verschieden sein kann. Die primäre Ursache des Stromes ist im Metall gelegen; es ist der Erreger der Elektrizität, die Bewegung, d. h. die Möglichkeit der Bewegung hängt von der paralysierenden Schicht ab. Ich glaube, die Sache ist jetzt klar und damit abgethan.

Damit ist dann auch die Wirksamkeit der Groveschen Gaskette erklärt.

Denkt man sich die Konzentration der einen Umgebung (dargestellt durch die eine paralysierende Schicht, z. B. *P*) veränderlich,

so kann durch solche Veränderung auch ein Strom in *C* hervorgerufen werden. Doch hat man es hier mit einem ganz anderen Vorgang zu thun, als wenn z. B. zwei Stücke desselben Metalls in verschieden konzentrierte Lösungen eines Elektrolyten eintauchen, wobei die Potentialdifferenz von dem Konzentrationsausgleich des Konzentrations-Unterschiedes stammt und an der Berührungsstelle der verschieden konzentrierten Lösungen eine elektrische Doppelschicht giebt. In unserem Fall kann das eine Metall von einem absoluten Isolator ohne paralysierende Eigenschaften umgeben sein und doch ein Strom in *C* durch Konzentrationsänderung (Druckänderung) in der Umgebung des andern Metalls erzeugt werden.

Die Oberflächenschicht trägt zur verborgenen Kapazität bei. Da die Tendenz ein bestimmtes, eingeprägtes Potential zu erzeugen nur von der Natur des angewandten Materials abhängt, das thatsächlich erreichbare Potential innerhalb desselben aber von der verborgenen Kapazität, so muss das Fundamentalexperiment unter Fig. 62 S. 156 (Heft 7) beschrieben, sich auch in der Weise ausführen lassen, dass man statt zweier Körper aus verschiedenem Material zwei Stücke desselben Metalls nimmt, diesen Stücken aber verschiedene Kapazitäten erteilt (z. B. Zinkkugel und Zinkplatte von gleicher Masse, aber verschiedener Oberfläche); innerhalb einer bestimmten Masse wird eine bestimmte Elektrizitätsmenge produziert und diese paralysiert durch eine Oberflächenschicht. Bei gleicher angewandter Masse muss diese Schicht daher dicker sein bei einer Kugel, als bei einer Platte, da diese eine grössere Oberfläche hat als die Kugel. Die dickere Schicht wird sich leichter entfernen, weniger stark festgehalten werden, daher das Potential in der Kugel steigen und ein Strom gegen die Platte hin stattfinden. Denkt man sich die eine paralysierende Schicht *P* mehr dem Körper *A* genähert, so sinkt das Potential im Innern, in *C* findet Verschiebung gegen *A* statt. Entfernung der paralysierenden Schicht bewirkt in *C* Bewegung gegen *A'*. Bewegungen der paralysierenden Schicht können durch Druckänderungen der Umgebung von *A* erzeugt werden, und damit wird erklärt, warum bei Erhöhung des Druckes scheinbar die elelektromotorische Kraft Metall/Elektrolyt erniedrigt wird.

Die angedeuteten Experimente mit Körpern aus gleichem Material, gleicher Masse und verschiedener Oberfläche beruhen nur auf der an der Oberfläche vorhandenen Tendenz, unkompensierte Spannungen auszugleichen, während das Fundamentalexperiment unter I aus Bewegungstendenzen stammt, die aus der Oberfläche und der inneren Beschaffenheit der Körper sich herleiten. Das von Faraday in § 1525 seiner Experimental-Untersuchungen Bd. I beschriebene Experiment ist auch hierher zu rechnen.

Da eine Kugel das grösste Volumen bei gegebener Oberfläche besitzt, so muss die von Exner beschriebene Induktion (das thermoelektrische Potential, S. 21), welche von noch vorhandener, nicht paralysierter Ladung herstammt, bei ihr am stärksten sein. Die paralysierende Schicht muss bei ihr die grösste Dichte besitzen. Da von der Beweglichkeit der paralysierenden Schicht die Herstellung eines neuen Zustandes abhängt, in welchem zwei Stücke des gleichen Metalls wieder kontaktelektrisch aufeinander wirken können, nachdem sie ableitend berührt wurden, so hat eine Untersuchung des kontaktelektrischen Fundamentalversuches in verdünnten Gasen und im Vacuum hohes Interesse. Da die Herstellung der paralysierenden Schicht von den molekularen Bewegungen der Gase stammt, so ist ersichtlich, dass in diesen Fällen die Erscheinungen am Fundamentalversuch zeitlichen Veränderungen unterliegen müssen.

Die erwähnte Untersuchung der Umkehrung des Sinnes der Elektrisierung, wenn man Cu und Fe in Schwefelwasserstoff, statt in Luft in Kontakt bringt, stammt von J. Brown.*) Auch die Kombination Cu, Zn verhält sich ebenso; zu negativ in Schwefelwasserstoff, + in Luft. Cu in der Kombination Ni/Cu ist negativ in der Luft, positiv in HCl. Die Auffassung Browns, welche gut die allgemein verbreitete Ansicht über diese Sache illustrieren kann, ist diese: „Hierbei bilden sich auf den Platten Schichten von Schwefelmetall oder Chlormetall, welche noch mit Wasserstoff bedeckt sein können, wodurch zu den Erregungen der einander berührenden Metalle untereinander noch die der gebildeten Oberflächenschichten gegen die Metalle treten". Es ist eine beliebte Ausdrucksweise, von einer gegenseitigen Erregung der verschiedenen Stoffe zu sprechen; schon Volta brauchte sie. Es ist aber gar nichts damit gesagt, das den Anspruch einer physikalischen Vorstellung erheben könnte, es ist weiter nichts als eine Phrase.

Nach Haeviside soll die Energie der Ladung des Zn beim Fundamentalversuch

*) Nature 18, p. 12. 1878, Ph. Mag. [5] 7, 1879 und Maxwell, Kleines Lehrbuch der Elektrizität, S. 160.

von der Oxydation des Zn kommen. Diese Ansicht ist also aufzugeben. Je reiner das Zn und je oxydierter das Cu, desto stärker die Ladung.« Dieser Satz ist nun verständlich, denn in diesem Fall ist die Kapazität des Cu erhöht, die des Zn erniedrigt. Am stärksten muss die Ladung des Zn sein, wenn der Kapazität des Cu das Maximum erteilt wird, wenn es also zur Erde abgeleitet wird.

Die Ansichten von Oliver Lodge über den Volta'schen Fundamentalversuch, bez. die Bedeutung der Oberflächenschichten für denselben findet man zusammengestellt in seinem Buche »Neueste Anschauungen über Elektrizität«*) S. 132—138. Auch er glaubt mit Hülfe dunkler Qualitäten in unserm Gebiete Licht machen zu können: »Die Ursache des ganzen Phänomens besteht in beiden Fällen (galvanisches Element und Fundamentalversuch) darin, dass der Sauerstoff grössere chemische Affinität zu Zink hat als zu Cu.« »Das Potential einer isolierten Zinkplatte ist daher ungefähr 1,8 Volt unter dem Potential der Luft.« »Obwohl schon viel darüber geschrieben worden, ist die Sache doch höchst einfach.« Alle diese und noch viele andere Sätze sind falsch.

Bevor wir die Bedeutung der Oberflächenschichten für die Kontaktelektrizität verlassen, sei noch auf eine Thatsache hingewiesen, die man bisher nur durch eine chemische Verwandtschaft sich erklären zu können glaubte, nämlich dass die Oxydationsreihe der Metalle mit der Volta'schen Spannungsreihe übereinstimmt. Sie ist aber nur eine Konsequenz aus dem eingeprägten Potential, denn nehmen wir an, ein O-Atom liege dem Zn an; das Zn hat die Tendenz ein höheres Potential anzunehmen, daher findet in der Luft ein schwacher galvanischer Strom gegen das Zn statt, d. h. das Zn verhält sich wie eine positive Elektrode. Es wird daher elektrolysierend auf O wirken. Was man also bis jetzt als eine chemische Verwandtschaft des Zn-Moleküls zum O-Molekül ansah, entpuppt sich als eine rein physikalische Eigenschaft des Zn oder des Ka, die ihren Molekülen nicht zukommt.

6a. Einfluss der Oberflächenschichten bei der Reibungselektrizität.

Die Kraft, welche die Elektrisierung bewirkt: ist**),

$$(n-1)\ (p_a - p_b)$$

*) Leipzig 1896, Joh. Ambr. Barth.
**) Das thermoelektrische Potential S. 22.

In dieser Formel ist $p_a - p_b$ die Differenz der eingeprägten Potentiale (bezw. die Tendenz dazu) der beiden Körper, die an einander gerieben werden, n dadurch gegeben, dass die Fläche, in welcher sich beide berühren, $\frac{1}{n+1}$ mal so gross, als die gesammte Oberfläche. Ist also die Grösse der Kontaktfläche = a, so ist die gesamte Oberfläche $O = (n+1)\ a$. Die Kontaktfläche ist als »rauh« zu betrachten. Aus dieser Formel ist sofort ersichtlich, dass durch Wahl von n, also durch entsprechende Versuchsanordnungen, welche n gross machen, sehr hohe Potentiale erzeugt werden können, was ja charakteristisch für die Reibungselektrizität ist, und dass »die geringsten Oberflächenänderungen der geriebenen Körper ihr gegenseitiges Verhalten vollständig ändern können.*) Denn ist z. B. $n < 1$, so kehrt sich sogar die Erscheinung des Sinnes der Elektrisierung um.

Um sich die in der Formel ausgesprochene Wirksamkeit der bei dem Akt der Reibung auftretenden elektrischen Kräfte klar zu machen, denkt man sich aus den Wänden eines Dampfkessels zwei einander gegenüberliegende verschieden grosse Stücke ausgeschnitten und durch einen starren Körper miteinander in Verbindung gebracht. Sei der Flächeninhalt des einen Stückes n mal so gross als der des andern, der Dampfdruck p pr. Flächeneinheit, so wird das grössere Stück hinausgetrieben mit einer Kraft $p\ (n-1)$ und das kleine Stück wird infolge der starren Verbindung dieser Bewegung folgen.

In seiner Abhandlung**): »Ueber ein allgemeines Gesetz der Elektrizitätserregung« sucht Herr Coehn aus dem Worte »Guerickismus«, welches Boltzmann für »Lehre von der statischen Elektrizität« vorgeschlagen, eine Abhängigkeit der Spannungsdifferenz von der Dielektrizitätskonstante abzuleiten. Er kommt zu folgendem Satze: »Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante werden positiv gegen Stoffe von niedrigerer.«

In meiner Abhandlung »Das thermoelektrische Potential« steht S. 22: »Nehmen wir an, die Oberfläche von jedem der beiden Körper A und B sei $n+1$ mal so gross, als die Fläche, in welcher sie sich berühren, während sie aneinander gerieben werden, so erfolgt ein Verschiebungsfluss in Richtung

*) Wiedemann, Lehre von der Elektrizität I § 237. 1882.
**) Wiedemann, Annalen Bd. 64. S. 217—232. 1898.

A, Luft, B, A durch eine Kraft $(n-1)(p_a-p_b)$; A erscheint als nach der Trennung negativ, B positiv elektrisch. Die Grössen der eingeprägten thermoelektrostatischen Potentiale werden durch die für die Isolatoren entwickelte Formel bestimmt.« Die letzgemeinte Formel lautet dort: $p = \eta\, m \frac{1}{K} \frac{a\, T}{N\, T_s}$ Dann ist

$\frac{1}{\eta}$ = mechanisches Kraftäquivalent für 1 Volt.

m = eine für jeden Körper charakterische Grösse, die mit der Dichte wächst.

N = die Zahl der auf der Längeneinheit liegenden Moleküle des Körpers, welche also auch mit der Dichte wächst.

a = linearer Ausdehnungskoeffizient,

T = absolute Temperatur,

Ts = Schmelztemperatur und

K = Dielektrizitätskonstante des Körpers.

Angenommen, die letztere gäbe den Ausschlag für den Sinn des Vorzeichens in dem Ausdruck p_a-p_b, d. h. die Variationen der Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Körper seien grösser als die Variationen des Ausdruckes $\eta\, m \frac{a\, T}{N\, T_s}$, so wird derjenige Körper, der die kleinere Dielektrizitätskonstante besitzt, also das grössere p besitzen, also zufolge unseres zitierten Satzes negativ elektrisch werden müssen oder umgekehrt der Körper mit grösserer Dielektrizitätskonstante positiv elektrisch gegen den mit niedrigerer, und man erhielte nur unter den obigen Voraussetzungen den Satz des Herrn Coehn.

Auch das Lehrbuch von Biot vom Jahre 1816 wird von ihm zitiert; merkwürdig, dass er dieses alte Litteraturdenkmal kennt und meine Abhandlung von 1895 nicht. Ich selbst kam auf jenes Lehrbuch durch G. Albrecht's Geschichte der Elektrizität, was ich auch ganz genau angegeben habe.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Anoden für elektrolytische Alkaliprozesse. A. T. Weightmann (The Engineering and Mining Journal 1900. S. 127).

In den ersten Tagen der elektrolytischen Darstellung der Alkalis und des Chlors betrachtete man die ganze Lösung des Problems als zusammenhängend mit der Dauer der positiven Elektrode. Die Nachfrage nach Kohle von guter Leitungsfähigkeit war sehr beschränkt, und die grossen Formen, wie sie für die elektrolytischen Zellen gebraucht wurden, wurden nur für experimentelle Zwecke benutzt. Der Preis war demzufolge sehr hoch, bis eine brauchbare Anode dargestellt werden konnte. Man stellte eine grosse Menge Versuche an, die eine Anode liefern sollten, die innerhalb der erforderlichen Grenzen lag, d. h. sie musste erstens gute elektrische Leitungsfähigkeit haben und durfte zweitens durch die Produkte der Elektrolyte nicht angegriffen werden. Die Grenze für die gute Leitungsfähigkeit kann bei den Metallen (einschliesslich Kohle) gezogen werden; da wir aber die zweite Bedingung mit in Berücksichtigung ziehen müssen, werden wir auf Platin und die Metalle dieser Gruppe, ihre Legierungen und Kohle in ihren verschiedenen Formen beschränkt. Das erste wurde als zu teuer angesehen und das letzte als nicht lange genug aushaltend, und man bemühte sich, eine Anode herzustellen, die bei fortgesetztem Gebrauch nicht merklich abgenutzt wurde.

Fritz Gerald (Englisches Patent 1246 von 1890) führte eine Substanz ein, die er »Lithanode« nannte, sie bestand aus Bleidioxyd, das in Platten gepresst und durch einen besonderen Prozess gehärtet wurde. Obgleich Lithanode durch Chlor oder Sauerstoff nicht angegriffen wurde, wurde es sofort zerstört, wenn geringe Quantitäten von Salzsäure zugegen waren. Zu dem gewöhnlich benutzten käuflichen Salz sind jedoch geringe Mengen von Sulfaten zugegen, welche Schwefelsäure an der Anode während der Elektrolyse geben. Diese setzte bei Gegenwart eines löslichen Chlorides Salzsäure in Freiheit, die die Lithanode angreift unter Bildung von Bleichlorid und freiem Chlor:

$$Na_2SO_4 + 2H_2O = 2NaOH + H_2SO_4 + 2O$$
$$H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$$
$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Hoepfner (Englisches Patent 9079 von 1891) beanspruchte den Gebrauch von Eisensilicium mit oder ohne Kohle, natürlichem Silicium, Bor, Wolfram und ihren Wirkungen mit Eisen mit oder ohne Kohle. Liveing (Englische Patente 3743 und 3744 von 1893) glüht Kohle in einem Strome von Chlor. Parker und Robinson (Englisches Patent 6007 von 1892) nahmen ein Patent auf den Gebrauch der Phosphide des Chroms. Keine dieser Anoden wurden jedoch dauernd angewendet. Erst als die Gründe für

die Zerstörung der Kohle studiert wurden, konnten die notwendigen Verbesserungen gefunden werden.

Wenn eine Kohlenplatte in eine Lösung von reiner Salzsäure gestellt wird, sodass sich nur Chlor an der Anode entwickeln kann, dann bemerkt man nur eine sehr geringe Zerstörung derselben. Wenn man andrerseits dieselbe Platte als Anode in eine Lösung von reiner Schwefelsäure stellt, dass nur Sauerstoff entwickelt werden kann, so nimmt die Kohle ganz beträchtlich ab; der grössere Teil fällt als schwarzer Schlamm nieder, etwas geht mit Sauerstoff als Kohlensäure fort, und noch etwas verbindet sich mit den andern Elementen zu organischen Verbindungen, die von Bartoli & Papasogli (Journal of the Chemical Society, 1883 p. 592) untersucht wurden. Sie fanden Verbindungen von den Formeln $C_{11}H_4O_3$, $C_{13}H_8O_{12}$, $C_{10}H_8O_8$.

Coehn veröffentlichte in der »Zeitschrift für Elektrochemie« die Resultate seiner Untersuchungen über die Reaktionen der Kohle, wenn sie als Anode in einer Sauerstoff entwickelnden Lösung benutzt wurde.

Man sah schliesslich die Zerstörung der Kohle als notwendiges Uebel an und bemühte sich, sie so billig als möglich darzustellen, um die Kosten für die Erneuerung auf ein Minimum zurückzuführen. Die Methode von Holland und Richardson wurde schliesslich von der Elektrochemischen Gesellschaft von Th. Heleur, Lancashire angenommen. Man nahm rohe Blöcke von Retortenkohle, deren eine Seite oberflächlich geebnet wurde, und höhlte eine Rinne in diese Seite. Man stellte sie mit den Rücken gegeneinander und goss einen Kern von Blei in die Mitte. Jedes Stück Kohle stand mit dem andern durch das Blei in elektrischer Verbindung. Dann wurden sie von allem überflüssigen Blei befreit, und die Oberflächen des Metalls werden durch isolierenden Lack vor der chemischen Wirkung geschützt. Wenn die Kohlenblöcke verbraucht waren, wurde das Blei ausgeschmolzen und wieder benutzt. Eine etwas einfachere Methode wurde von Connas eingeführt und von der Parent Electrolytic Company at Farnworth, Lancashire, benutzt.

Man hatte erkannt, dass die Zerstörung der Anode hauptsächlich durch die Sauerstoffentwicklung bedingt wurde, und es war daher nötig, die Sauerstoff liefernde Verbindung zu verringern.

Die Zerstörung der Anode ändert sich mit der procentischen Zusammensetzung der aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Gasmischung.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Stromdichte, denn je niedriger dieselbe ist, um so weniger schnell wird die Anode zerstört. Auch muss der Strom gleichmässig über die Oberfläche verteilt werden, um die schnelle Vernichtung zu verhindern.

Graphitanoden und Kohle, die mit Graphit überzogen wurde, sind mit Erfolg benutzt worden. Der Castner-Kellner-Prozess benützt eine Kohle, deren Oberfläche man herstellte, indem man gewöhnliche Kohle in Kohlenstaub lagerte und einen Strom von 300—50 Ampère durch die Kohle gehen liess, bis sie zur Weissglut erhitzt wurde; dann liess man sie langsam abkühlen.

Da man die Gesetze, die die Zerstörung der Kohlenanoden bedingen, wenig kennt, ist es am besten, sie zur Erprobung einem Strom, wie er in der Praxis benutzt wird, auszusetzen.

Zu diesem Zwecke hängt man Kohlenstäbe in ein Gefäss, das eine 10%ige Lösung von Schwefelsäure enthält. Als negative Elektrode benützt man einen Bleicylinder, der von sämtlichen Kohlenstücken gleich weit entfernt sein muss. Dann lässt man 10—12 Stunden einen Strom hindurchgehen. Die Kohlen, die am wenigsten an Gewicht verlieren, sind für die Praxis am geeignetsten.

Anwendung des Platins.

Dem Gebrauch des Platins stellte sich der grosse Kostenpunkt entgegen, aber es hat den Vorteil, nur wenig, und mit 10% Iridium legiert gar nicht angegriffen zu werden. Man versuchte zur Verbilligung, Platin auf Kupfer niederzuschlagen, aber da die Metalle sich in krystallinischer Form abscheiden, war der Platinüberzug porös und schützte das darunterliegende Kupfer nicht.

Heraeus gebrauchte Platincylinder, die mit Blei gefüllt und durch dünne Platindrähte verbunden waren. Le Sueur hat eine Platiniridium-Elektrode mit einigem Erfolg eingeführt. Sie haben die Vorteile der gleichmässigen Verteilung des Stromes bei einem minimalen Verbrauch von Platin.

Die Platin-Elektroden werden fast ausschliesslich bei der Herstellung des Kaliumchlorates benutzt.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Negative Elektrode für galvanische Elemente. — Henri de Rufz de Lavison in Paris. — D. R. P. 109845.

Die negative Elektrode besteht aus einem Behälter aus feinmaschigem Kupfergewebe *k*, der von einem als Schutzhülle dienenden weitmaschigen Metallgewebe *e* umgeben ist. Durch ein Rohr *b* wird in den vom Kupfergewebe *k* umschlossenen Raum heisse Luft eingeleitet, die das Gewebe durchsetzt und in dessen Maschen durch Kapillarwirkung festgehalten wird. Der an der negativen Elektrode auftretende Wasserstoff wird durch den in der heissen Luft enthaltenen Sauerstoff gebunden und dadurch die Depolarisation des Elements durch Wasserstoff vermieden. Beim Einführen der heissen Luft in die negative Elektrode wird diese aufgebläht und dadurch ein Teil des zwischen der negativen und

positiven Elektrode befindlichen Elektrolyten verdrängt. Infolge des Verbrauchs der heissen Luft durch den Wasserstoff fallen bald darauf die Behälterwände wieder

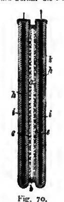


Fig. 70.

ein und ermöglichen so das Zuströmen neuer Erregerflüssigkeit zwischen die Elektroden. Die positive Elektrode besteht aus einem im Elektrolyten löslichen Metall und ist von Pergamentpapier *h* und einem Asbestgewebe *i* umgeben.

Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co. in Hamburg. — D. R. P. 109881. (Zusatz zum Patente 107725.)



Fig. 71.

Der durch Patent 107725 geschützte trogförmige Masseträger *d* ist aus nicht leitendem Stoff hergestellt. Der in diesen eingelegte Stromleiter *b* ist so angeordnet, dass der elektrische Strom gezwungen ist, nur durch die wirksame Masse *c* zu gehen. Die Querrippen des Trägers werden aus einzelnen Stäben *f* gebildet, welche mit ihren Enden, die etwas ausgeschnitten sind, über die Ränder des Troges greifen.

Verfahren zur Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 110249. (Zusatz zum Patente 105857.)

Das neue Oxydationsmittel, das durch die Eigenschaft charakterisiert ist, Anilin in neutraler Lösung direkt zu Nitrosobenzol zu oxydieren, wird dem Hauptpatent gemäss durch Behandeln von Persulfaten mit kalten und starken Mineralsäuren dargestellt. Nach dem Zusatz unterwirft man an Stelle der Persulfate die durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende freie Persulfosäure der Einwirkung von Schwefelsäure.

Am einfachsten kann man dies bewirken, indem man das bei der Elektrolyse entstandene Gemisch von freier Sulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte stehen lässt, bis eine neutralisierte und mit Anilin versetzte Probe die Abwesenheit von unveränderter Persulfosäure durch Ausbleiben einer braunen Färbung bezw. Fällung anzeigt.

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkalimetall. — Charles Ernest Acker in East Orange, Essex, V. St. A. — D. R. P. 110548.

Eine Legierung von gewünschtem Alkali- bezw. Leichtmetallgehalt soll dadurch hergestellt werden, dass bei der Vorüberführung des als Kathode dienenden geschmolzenen Schwermetalls an den Anoden dieses Schwermetall derart geführt wird, dass die auf der horizontalen Oberfläche infolge der elektrolytischen Wirkung gebildete Legierung sofort nach ihrer Entstehung weg- und in einen mit dem Elektrolysierungsraum kommunizierenden Raum geführt wird, wo das alkalireichere Metall sich über dem schwereren, alkaliärmeren Metall infolge des verschiedenen spezifischen Gewichtes überschichten wird, derart, dass dieses schwerere Metall in den kommunizierenden Schwermetallraum des Zersetzungsbehälters zurückwirken kann, um alsdann wieder an die wirksame Oberfläche der Kathode geführt werden zu können. Sorgt man nun dafür, dass in dem Elektrolysierungsraum die geschmolzene Schicht des zu zersetzenden Leichtmetallsalzes und die darunter befindliche Schicht des geschmolzenen Schwermetalls durch entsprechende Zuführung beider Materialien möglichst gleich hoch bleiben, und dass in dem mit dem Zersetzungsraum kommunizierenden Schichtungsraum an entsprechender Höhe ein Ueberlauf angeordnet wird, so erreicht man, dass auch in dem Schichtungsraum in dieser Höhe des Ueberlaufs sich eine Legierung von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, also auch gleichem Leichtmetallgehalt befinden und hier abfliessen wird, weil der Flüssigkeitsdruck in diesem Schichtungsraum dem, wie soeben erläutert, in dem Zersetzungsraum zweckmässig gleichmässig gehaltenen Flüssigkeitsdruck entsprechen muss.

Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen. — Gustav Brandt in Leipzig. — D. R. P. 110614.

Der Erhitzungswiderstand besteht aus einem langen, breiten und dünnen, eventuell gelochten Kohlenband. Durch diese Form soll gegenüber den sonst angewandten Rundstäben oder Röhren durch eine möglichst grosse Oberfläche bei demselben Querschnittsverhältnis zur Stromstärke die grösste Wärmewirkung erzielt werden.

Verfahren und Vorrichtung zum Gerben von Häuten mit Hilfe des elektrischen Stromes. — N. P. Andersen und J. K. Westengaard in Kopenhagen und H. Zerener in Berlin. — D. R. P. 110771.

Die zu gerbenden Häute sind an einem drehbaren Gestell senkrecht zur Drehungsachse des Gestelles aufgehängt. Um Störungen in der Bewegung der Zonen bei senkrecht gegen die Hautfläche gerichteten elektrischen Strömen zu vermeiden, werden die Häute kontinuierlich gedreht.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik. Für das Jahr 1899. XLV. oder Neue Folge XXX. Jahrgang. Mit 281 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von Otto Wigand. Preis M. 24.—.

Der Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie stellt eines der wertvollsten Kompendien dieses Gebietes dar; der Technologe, dem die gesamte so ausgedehnte Litteratur zu verfolgen immer mehr unmöglich wird, findet in demselben die wichtigsten Ergebnisse von Jahr zu Jahr nach Gebieten geordnet, systematisch zusammengestellt. Dadurch wird ihm die Kenntnisnahme von allen Fortschritten der einzelnen Zweige der chemischen Technologie sehr erleichtert, und es ist deshalb kein Wunder, dass das Erscheinen der neuen Jahrgänge dieses Werkes stets mit Sehnsucht erwartet wird. Der vorliegende 45. Jahrgang schliesst sich den vorhergegangenen in altbewährter Weise an; es ist in ihm die so riesige Litteratur des In- und Auslandes in umfangreichster Weise berücksichtigt. In kurzen und doch genügend ausführlichen Referaten ist alles Wissenswerte wiedergegeben, und es gewährt dieser Band demnach eine vollständige Uebersicht über all das, was auf dem Gebiete der chemischen Technologie im Jahre 1899 geleistet worden ist. Er sei unseren Lesern bestens empfohlen, umsomehr, als die ganze dritte Gruppe ausschliesslich von unserem Spezialgebiet, der Elektrochemie, handelt.

Vogel, Prof. Dr. J. H. Das Acetylen. Wesen und Bedeutung desselben als Beleuchtungsmittel. Halle a. S. 1900. Verlag von Karl Marhold.

Heinke, Dr. C. Handbuch der Elektrotechnik Vierter Band Niethammer: Ein- und Mehr-Phasen-Wechselstrom-Erzeuger. Mit 656 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von S. Hirzel. Preis gebunden M. 18.—.

Von dem gross angelegten Werke, das nach vollständigem Erscheinen elf Bände umfassen wird, liegt der vierte vollendet vor. Derselbe behandelt, verfasst von Oberingenieur Dr. Fritz Niethammer, das wichtige Gebiet der Wechselstromerzeuger. Der Verfasser hat hierbei das so zerstreute Material, das die Litteratur darbietet, mit grossem Fleisse gesammelt und die praktischen Erfahrungen bei Konstruktion und Anwendung der Wechselstromerzeuger in reichstem Masse verwendet. Zahlreiche Illustrationen, viele Konstruktionszeichnungen, Kurven and Diagramme und mathematische Ableitungen erleichtern ein tieferes Eingehen in die Materie in jeder Hinsicht. Wir empfehlen das schön ausgestattete Werk unsern Lesern aufs beste.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **Richard Meyer,** Braunschweig. IX. Jahrgang, 1899 Braunschweig 1900. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geh. M. 15.—.

Wie in früheren Jahren, so wird auch in diesem das Erscheinen des neuen Jahrganges des vorliegenden Werkes mit Freuden begrüsst werden. Enthält derselbe doch in der altbewährten Anordnung und bearbeitet von hervorragenden Mitarbeitern eine ebenso vollständige wie eingehende Darstellung der Leistungen auf dem Gebiete der Chemie im Jahre 1899. Diese Mitarbeiter sind dieselben geblieben, wie in früheren Jahren, bis auf Herrn Senhert, an dessen Stelle Herr W. Muthmann in München getreten ist, um das Kapitel »Anorganische Chemie« zu bearbeiten, dessen Anordnung aber hierdurch keine Aenderung erfahren hat. Indem wir unsere Leser auf das Erscheinen des neuen Bandes aufmerksam machen, empfehlen wir Ihnen dessen Anschaffung aufs beste.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow,* Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12i. B. 25127. Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff oder anderen Gasen. — Frederick Brown, Holborn, Grfsch. Middlesex, u. Frederick Joseph Stedman, Surrey Lane, Battersea, Grfsch. Surrey; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 12i. F. 12727. Verfahren zur Darstellung von Nitriten. — Gebr. Flick, Opladen b. Köln.

Kl. 12h. C. 8284. Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Henry Carmichael, 12 Perl Street, Boston, Mass., V. St. A.; Vertr.: Dr. L. Sell, Berlin, Dorotheenstr. 22.

Kl. 12l. S. 12318. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chimique »Volta«, Genf, Schweiz; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 12l. G. 13950. Verfahren zur Darstellung von Kaliumbikarbonat. — Dr. M. Goldschmidt, Charlottenburg, Carmerstr. 1.

Kl. 12n. B. 26169. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt. — Dr. Emil Bronnert, Niedermorschweiler i. E., Kreis Mülhausen, Dr. Max Fremery u. Johann Urban, Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen.

Kl. 21a. S. 13342. Empfangsapparat für Funkentelegraphie. — Dr. Adolf Slaby, Charlottenburg, Sophienstr. 4, und Georg Graf von Arco, Berlin, Cuxhavenerstr. 2.

Kl. 21b. H. 23584. Verfahren, beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Blei-Sammelbatterien erheblich zu steigern. — Dr. C. Heim, Hannover, An der Christuskirche 11.

Kl. 21b. M. 16527. Negative Elektrode für elektrische Sammler. — Adolph Müller, Hagen i. W.

Kl. 21a. A. 7143. Verfahren zum selbstthätigen Schliessen des Stromkreises eines zum Anrufen dienenden Magnetinduktors während einer bestimmten Zeit. — Aktiengesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Berlin, Bülowstr. 67.

Kl. 21f. B. 25617. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 40a. S. 11529. Behandlung von Schwefelerzen. — James Swinburne, London; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 12h. B. 24602. Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 12q. B. 26751. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 21f. R. 13 665. Selbsthätige Anlassvorrichtung für Elektrolytlampen. — Ewald Rasch, Potsdam, Neue Königstr. 30.

Kl. 21h. E. 6165. Oeldichte Stromzuführungsvorrichtung für elektrische Heiskörper. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. R. 13848. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 13 814. — Carl Raah, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 14 231. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Carl Raah, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 14 384. Verfahren zur Zündung von Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 14 231. — Carl Raah, Kaiserslautern.

Kl. 21c. S. 13 137. Blitzableiter mit staubdicht in einer Röhre eingeschlossenen Kohle-Elektroden. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. B. 25 987. Elektrische Lampe mit Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21e. C. 8666. Verfahren zur Herstellung von Kabeln mit Luftisolation. — Dr. Cassirer & Co., Kabel- & Gummiwerke, Charlottenburg, Keplerstrasse 5/6.

Kl. 21f. B. 26 166. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen mit langem Lichtbogen. — Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 21f. V 3339. Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernst'schen oder ähnlichen Glühkörpers, bei welcher der Glühkörper nicht auf seiner ganzen Länge gleichzeitig, sondern von einem Ende zum andern fortschreitend erhitzt wird. — „Voltohm" Elektricitäts-Gesellschaft, A. G., München, Schillerstrasse 28.

Kl. 21f. C. 8427. Bogenlampe. Frédéric Georges Chagnaud, Paris; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 21f. R. 12 947. Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht. — Ewald Rasch, Potsdam, Neue Königstr. 30.

Kl. 21a. S. 13 431. Fernsprechanlage mit direkt geschalteten Mikrophonen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21a. S. 13648. Empfangsapparat für Funkentelegraphie mit gemeinsamer Stromquelle im Morse- und Fritterkreise. — Dr. Adolf Slaby, Charlottenburg, Sophienstr. 4, u. Georg Graf von Arco, Berlin, Cuxhavenerstr. 2.

Kl. 40a. D. 10 207. Elektrischer Lichtbogenofen. — Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M.

Kl. 48a. R. 13 795. Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. — Josef Rieder, Leipzig, Raufische Gasse 11.

Kl. 48a. D. 9834. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. — Emile Louis Dessolle, Epinay sur Seine; Vertr.: Eduard Franke, Berlin, Luisenstr. 31.

Kl. 48b. D. 10 006. Verfahren zum Vereinigen von Kupfer oder Kupferlegierungen mit einem anderen Metall. — Wilhelm Dame, Berlin, Luisenstr. 14.

Erteilungen.

Kl. 12d. 113939. Scheidevorrichtung. — L. Kaufmann, Aachen, Roermonderstr. 9.

Kl. 12f. 114738. Vorrichtung zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. — Dr. L. E. O. de Visser, Schiedam, Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 12i. 114 739. Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. — M. Haas, Aue i. S., Bahnhofstr., u. Dr. F. Oettel, Radebeul b. Dresden, Bismarckstr. 3.

Kl. 12k. 115 249. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. — Dr. P. Naef, New York 15, 3rd Avenue, New Brighton; Vertr.: J. P. Schmidt, Berlin, Charitéstr. 6.

Kl. 12l. 115250. Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden. — Dr. A. Clemm, Mannheim.

Kl. 21f. 114 939. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen. — Siemens & Halske, Electric Company of Amerika, Chicago; Vertr.: A. du Bois-Reymond u. Max Wagner, Berlin, Schiffbauerdamm 29a.

Kl. 21g. 115 135. Verfahren zur Herstellung isolierter Eisenbleche für elektromagnetische Zwecke, sowie papierüberzogener Bleche überhaupt. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21a. 115 203. Verfahren zur Fernübertragung von graphischen Zeichen mittels Selenzellen. — Dr. Fr. Silberstein, Wien, A. Pollák, Szantes, u. J. Virág, Budapest; Vertr.: R. Deissler, J. Maemecke u. Fr. Deissler, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21b. 115 336. Elektricitätssammler. — J. Skwirsky, Warschau; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstrasse 27/28.

Kl. 21b. 115367. Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. — H. Leitner, London; Vertr.: F. C. Glaser und L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 21b. 114905. Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — E. W. Jungner, Stockholm; Vertr.: E. Schmatolla, Berlin, Kanonierstr. 26a.

Kl. 21b. 115006. Sammlerelektrode; Zus. z. Pat. 104243. — Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke A. G. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin, Köpenickerstr. 154.

Kl. 21e. 115 301. Verfahren und Einrichtung zur Anzeige des elektrischen Verbrauchs. — H. Heimann, Berlin, Neue Wilhelmstr. 13.

Kl. 21f. 115 279. Elektrische Glühlampe. — L. de Somzée, Brüssel, Rue de Palais 22; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21f. 115 296. Vorrichtung zum Erhitzen von Elektrolytglühkörpern durch an die Elektroden des Betriebsstromes angelegte elektrische Heizkörper und zum selbstthätigen Ausschalten derselben. — R. Adam, Berlin, Goehenstr. 7.

Kl. 21e. 114 780. Blitzableiter für elektrische Leitungen mit magnetischer Funkenlöschung. — M. Stohrawa, Köln, Mayhachstr. 10.

Kl. 21b. 114 740. Galvanisches Element. — Dr. C. Kaiser, Heidelberg, Zähringerstr. 28.

Kl. 21f. 140 136. Aus Deckel und Mantel bestehende Glühlampenfassung, bei welcher die Verbindung zwischen Deckel und Mantel durch Bajonettverschluss hergestellt ist. August Grashoff, Lüdenscheid.

Kl. 21g. 115298. Elektrisches Schaltgetriebe. — J. Prigge, München, Landshergerstr. 67.

Kl. 40a. 114999. Verfahren zur Metallgewinnung. — Ferrum, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, Potsdamerstr. 134a.

Kl. 40a. 115013. Amalgamiervorrichtung. — L. Lagarrigue, Paris; Vertr.: Maximilian Mintz, Berlin, Unter den Linden 11.

Kl. 40a. 115014. Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber. — Dr. R. Escales, München, Wilhelmstr. 9a.

Kl. 40a. 115015. Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor. — Aluminium- u. Magnesium-Fabrik, Hemelingen.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21f. 137194. Transportabler elektrischer Lichtapparat, dessen Kontakt neben dem Traggriff so angeordnet ist, dass durch das Tragen die Lampe in Funktion tritt. Theodor Bergmann, Gaggenau.

Kl. 21f. 137195. Transportabler elektrischer Lichtapparat, welcher durch einen verschiebbaren Griff automatisch in Funktion tritt. Theodor Bergmann, Gaggenau.

Kl. 21f. 137196. Transportabler elektrischer Lichtapparat, dessen Griff beim Tragen als Kontakt dient. Theodor Bergmann, Gaggenau.

Kl. 21f. 137345. Transportabler elektrischer Lichtapparat, dessen Kontaktfeder beim Ergreifen resp. Tragen des Apparates in Wirkung tritt. Theodor Bergemann, Gaggenau.

Kl. 21h. 137320. Galvanische Kippbatterie mit bei Nichtgebrauch von ihren herzüglichen Elektroden und unter sich getrennt gehaltenen Elektrolyten. Carl Klose jr., Berlin, Alte Jakobstr. 54.

Kl. 21h. 137369. Aus sich kreuzenden Stäben bestehendes Isoliergitter zum Trennen der Platten in Akkumulatorelementen. Baeumcher & Co., Dresden.

Kl. 21c. 136483. Für elektrische Leitungen dienendes Isolationsrohr aus Hartgummi mit Metallmantel. Carl Schmidt, Düsseldorf, Wagnerstr. 35.

Kl. 21. 137306. Elektrodenstab für Akkumulatoren mit spiralförmig schräg zur Achse gewundenen Streifen zur Aufnahme der wirksamen Masse. Paul Schaefer, Bromberg, Bahnhofstr. 19.

Kl. 21. 137379. Emaillewiderstände, welche aus einzelnen neben einander auf Stangen aufgereihten Elementen bestehen. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy, Berlin.

Kl. 21c. 138178. Schutzrohren für elektrische Zwecke mit kantigem Querschnitt. Greiner & Co., Bischofsgrün, und Georg Sittig, Hannover, Odeonstr. 3.

Kl. 40. 137419. Kessel zum Läutern und Entsilbern von Blei, mit hydraulischem Presskolben als Träger des Kessels nebst Feuerung, mit oberer Plattform für den Arbeiter, seitlichen Einfüllthüren und Dampfdüse, sowie Ablassstutzen. Stephan Tredinnick u. Adolph Wetsstein, Butte Montana; Vertr.: B. Brockhues, Köln.

Kl. 12i. 140277. Wasserkühlvorrichtung für nicht geerdete Pole an Ozon-Apparaten, gekennzeichnet durch einen um eine Achse drehbaren Behälter mit zwei derart getrennt isolierten Abteilungen, dass die mit Wasser zu füllende Abteilung nicht mit dem Ozon-Apparat, während die das Wasser zu diesem führende nicht mit der Erde in Verbindung tritt. Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin.

Kl. 12b. 139969. Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloriden mit schrägliegenden, jalousieartigen Kathoden, deren obere Fläche mit einem für den elektrischen Strom und den Elektrolyten undurchlässigen Material bedeckt ist. Dr. Carl Kellner, Wien; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Theodor Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21h. 140307. Einbau für galvanische Elemente mit die ringförmige Zinkelektrode von der negativen Elektrode trennenden, an einem Deckel befestigten Glasröhren. Arthur von Terpitz, Berlin, Bülowstrasse 57.

Kl. 21h. 140350. Durch ein angelötetes Platinplättchen vor der Oxydation geschützter Stromableiter für Accumulatoren. Oskar Behrend, Frankfurt a. M., Unterlindau 67.

Kl. 21b. 140386. Für Polklemmen von Sammlerplatten bestimmte Unterlagscheibe mit za Oelrinnen ausgestalteter Oberfläche. Fritz Lux jun., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21f. 139476. Glühlichtbirne aus ringförmig gewelltem Glase, dessen wellenförmige Ringe entweder glatt oder in der Querrichtung wieder gewellt sind. Rheinische Glashütten-Aktien-Gesellschaft, Köln-Ehrenfeld.

Kl. 21f. 139482. Doppelbogenlampe mit aus der Stangenebene nach verschiedenen Seiten versetzten Kohlen Körting & Mathiesen, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21b 139459. Elektrische, mit Drahteinlagen versehene Asbest-Heizunterlagen mit Schnurzuleitung. Dr. A. Kotz, Göttingen.

Kl. 21h. 139721 Elementglas mit erweiterter Mündung und Absatz in der Wandung zur Auflage eines flachen Verschlussdeckels ohne besondere Befestigungs-Einrichtungen. F. Walloch, Berlin, Köpenickerstr. 55.

Kl. 21b. 139786. Batteriespind für transportable Accumulatorkästen, mit einer an der Innenseite der Thür befindlichen, elastisch nachgiebigen Festhaltevorrichtung für die Batteriekästen. Accumulatorenund Elektricitäts-Werke-Actiengesellschaft vormals W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21b. 140018. Hölzerne Accumulatorzelle mit über stehenden Zinken. Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke-Actiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21f 140303. Kurzschlusskontakt für Bogenlampen, gekennzeichnet durch einen federnden, doppelseitigen Kohlenkontakt, der die aus Metall bestehenden Hauptkontakte gegen Funkenbildung schützt. Körting & Mathiesen, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21f. 140304. Kurzschlusskontakt für Bogenlampen nach Gebrauchsmuster 140303, gekennzeichnet durch einen federnden, nachgiebigen Kohlenkontakt. Körting & Mathiesen, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21h. 139875. Glühofen für wissenschaftliche Versuchszwecke, in welchem sich durch Verlegung der Heizdrähte in die Wandung des Heizkörpers mittels des elektrischen Stromes dauernd eine Wärme von 1500 Grad Celsius erzeugen lässt. Erste Thüringische Griffelfabrik Mohr & Loebrs, Rudolstadt.

Kl. 21g. 139809. Für elektrische Apparate bestimmter Anker, der zur Verminderung seines Gewichtes und des Luftwiderstandes perforiert ist. F. Walloch, Berlin, Kopenickerstr. 55.

Kl. 21f. 139957. Vorrichtung an Bogenlampen, durch die von zwei coachsialen Wellen aus ein Kohlenstab durch Triebling, Zahnstange nebst Schlitten einerseits und durch Schraube, Schraubenrad nebst Kohlenstabklemme andererseits in zwei zur Stabachse senkrechten Richtungen verstellbar ist. Carl Zeiss, Jena.

Kl. 21f. 140035. Elektrische Glühlampe in Form einer Laterne. E. A. Krüger & Friedeberg, Berlin.

Kl. 21f. 139851. Schutzkorb aus verzinntem Runddraht für elektrische Glühlampen zum direkten Befestigen an der Fassung, bei welchem die eine obere Hälfte aufgeklappt werden kann. Otto & Geyer, Döbeln i. S.

Kl. 21f. 139768. Kompensationsspule für Bogenlampen, bestehend in einer Magnetwicklung, deren Stromstärke nur von der Netzspannung abhängt. Albert Kreuzer, Berlin, Gerhardstr. 7.

Kl. 21f. 139777. Als Verbindungsring für die obere und untere Fassungshülse ausgebildeter Fassungshalter an elektrischen Beleuchtungskörpern. Bayerische Elektrizitätsgesellschaft Helios, München.

Kl. 21. 139679. Telephonautomat mit ausschaltbarem Registrierapparat. Gebr. Schindler, Berlin.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 10. 1. Januar 1901.

DIE TESLA-DEWAR-FLEMMINGSCHEN VERSUCHE ÜBER WIDERSTANDVERMINDERUNG DURCH KÄLTE UND DEREN THEORETISCHE PRÜFUNG.

Von *Rudolf Mewes.*

Schon seit einigen Jahren haben Dewar und Flemming, sowie auch andere Physiker durch Versuche festgestellt, dass der elektrische Widerstand mit sinkender Temperatur sehr stark abnimmt. Diese sicher festgestellte Thatsache hat Nikola Tesla nach den neuesten Berichten für die elektrische Kraftübertragung nutzbar zu machen gesucht; den für die Stromleitung dienenden Draht bettet er in einen endlosen, mit Wasser und Sägespänen gefüllten Doppelschlauch, dessen ringförmigen Hohlraum er mit bis auf die Siedetemperatur des Wasserstoffs, also bis ungefähr 235° Celsius abgekühlten Wasserstoffdämpfen füllt, sodass das Gemisch aus Wasser und Sägespänen zu einer festen Masse erstarrt und schliesslich zugleich mit dem Leitungsdraht eine unter 200° C. liegende Temperatur annimmt. Hierdurch soll, wie amerikanische Journale berichten, erreicht werden, dass bei der elektrischen Kraftübertragung nur ein Verlust von noch nicht einem Prozent eintritt. Es dürfte sich lohnen, auf diesen Gegenstand nach den neuesten theoretischen Ergebnissen der Elektro- und Kühl-Technik einzugehen.

Die Dewarschen Versuche bilden die Grundlage des Teslaschen Projektes; ich lasse daher zunächst die wichtigsten Stellen aus dem von mir für die »Zeitschrift für flüssige und komprimierte Gase« (II. Jahrg. H. 120) angefertigten Bericht über die Dewarschen Arbeiten (Proceedings of the Royal Society, Vol. 64) folgen. Bei den Untersuchungen Dewars über »Der Siedepunkt und die Dichte flüssigen Wasserstoffs« wurde nämlich ein Widerstandsthermometer aus feinem Platindraht benutzt, das bei den verschiedenen Temperaturen die folgenden Widerstände hatte:

Temperatur:	Widerstand:
+ 99,1° C.	7,337 Ohm.
+ 75,3 »	6,859 »
+ 51,4 »	6,388 »
+ 25,7 »	5,857 »
+ 0,7 »	5,338 »
78,2 »	3,687
— 182,6 »	1,398 »
193,9 »	1,136 »
214,0 »	0,690 »

Der Nullpunkt des Thermometers in Platingraden war 263,27°. Hamilton Dickson stellte in der Arbeit »Die Reduktion des Platinthermometers auf normale Lufttemperatur« folgende Formel auf:

$$(R + 43{,}958933)^2 = 2{,}03596488\,(t + 1193{,}1460),$$

welche die Beziehung zwischen dem Widerstand und der Temperatur in Centigraden ausdrückt. Dieser Ausdruck ergiebt für den Bereich von über 300° C. nur einen wahrscheinlichen Fehler von 0,16° C. Wenn man dies Thermometer in siedenden Wasser-

stoff taucht, so wird der Widerstand gleich 0,129 Ohm und behält diesen Wert dauernd. Nach der Formel von **Dickson** entspricht diesem Widerstande eine Temperatur von — 238,4° C. Wenn man den Widerstand gleich o annimmt, so wird die durch das Thermometer angezeigte Temperatur — 244° C. Man würde also, wenn man den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs bis auf diesen Grenzwert erniedrigen könnte, das Platin in einen Zustand versetzen, in welchem es überhaupt keinen Widerstand besitzt und ein vollkommener Leiter wird. Nun haben wir alle Ursache zu glauben, dass Wasserstoff ebenso wie andere Flüssigkeiten bei einer um so niedrigeren Temperatur siedet, je niedriger der Druck ist. Es fragt sich nun, wie niedrig wir diese Temperatur in der Praxis annehmen können. Zu diesem Behufe hat **Dewar** aus dem Siedepunkt und dem kritischen Punkt eine Näherungsformel gebildet, mit deren Hilfe sich

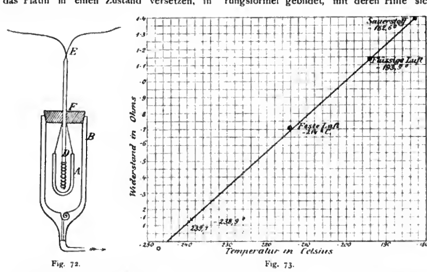


Fig. 72.

Fig. 73.

die Spannung berechnen lässt. Wir nehmen den Siedepunkt zu 35° (absolut), den kritischen Punkt zu 52° (absolut) und die Spannung beim kritischen Punkte zu 19,4 Atmosphären an; dann folgt als erste Näherungsformel

$$\log p = 6{,}8218 \quad \frac{137{,}9}{T} \text{ mm}, \qquad (1),$$

während, wie unten noch angegeben werden soll, aus den molekularen Verdampfungswärmen und dem entsprechenden Siedepunkt die Formel

$$\log p = 7{,}2428 - \frac{152{,}7}{T} \text{ mm} \qquad (2)$$

folgt.

Die Formel (1) giebt bei einer Spannung von 25 mm als Siedepunkt 25,4° (absolut), während aus der (2.) Formel 26,1° (absolut) dafür folgt. Der Siedepunkt bei 25 mm Spannung liegt also etwa 10° unter dem Siedepunkt bei einer Atmosphäre.

Die Versuche, welche **Dewar** mit dem hier abgebildeten Apparat (Fig. 72) angestellt hat, wurden durch verschiedene Umstände gestört und sind daher mit Fehlerquellen behaftet. Der Gang der Versuche war folgender. Der flüssige Wasserstoff wurde in dem Gefäss A gesammelt, das in dem grösseren Kessel B hing. Das Widerstandsthermometer D ging durch den Kork F und führte zu den Leitungen E, während die untere Oeffnung zur Luftpumpe führte. Durch diese wurde der Dampf des siedenden Wasserstoffs durch Spiralröhren hindurch abgesaugt und so unter gleichzeitiger Kühlung und Druckverminderung der Wert des Widerstandes abgelesen. Die erhaltenen Beobachtungen sind in dem nachfolgenden Diagramm (Fig. 73) enthalten, in welchem die in Ohm angegebenen Widerstände als Ordinaten und die Temperaturen des Platinthermometers auf Centigrade umgerechnet, als Abscissen abgetragen worden sind.

Die oben erwähnte Spannungsformel (2) hat **Dewar** bei seinen Untersuchungen über die Erzeugung hohen Vacuums mittelst

flüssigen Wasserstoffs a. a. O. auf folgende Weise abgeleitet. Die absoluten Siedepunkte des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Chlors sind bezüglich 35°, 90° und 240°, mit anderen Worten, es siedet Sauerstoff bei einer $2^1/_2$-fach höheren Temperatur als flüssiger Wasserstoff und flussiges Chlor nahezu bei einer $2^1/_2$-fach höheren Temperatur als flüssiger Sauerstoff. Hieraus schliessen wir, dass flüssiger Wasserstoff als Kühlmittel im Verhältnis zu flüssiger Luft um so viel wirkungsvoller ist, als letztere im Vergleich zum flüssigen Chlor. Nun ist Chlor bei der Temperatur siedenden Sauerstoffs ein etwa 80° unter seinem Schmelzpunkt abgekühlter fester Körper, welcher einen ausserordentlich geringen Dampfdruck besitzt. Wenn man mittelst flüssigen Wasserstoffs Luft in einem geschlossenen Röhrchen durch Eintauchen in die Flüssigkeit gefrieren lässt, so kann man den Schluss ziehen, dass keine messbare Luftspannung in dem Rohr vorhanden ist. Wenden wir van der Waals bezw. Ulrich Dührings Gesetz von den korrespondierenden Siedetemperaturen auf den vorliegenden Fall an. Eine annähernde Schätzung der Spannung, welche die his auf den Siedepunkt des Wasserstoffs abgekühlte Luft erhält, kann man durch Extrapolation der Dampfdruckkurven des Sauerstoffs und Stickstoffs erhalten. Aus der folgenden Reihe von Siedepunkten für Stickstoff und Sauerstoff erhält man mit Hilfe der beiden Gibbsschen Formeln die nachstehenden Resultate:

Stickstoff { Temperatur absolut 127°; 78,6°; 59°
Druck in mm 25900; 740; 26.

$$\log_{10} p = 11,5561 - \frac{400,02}{T} - 1,8980 \log_{10} T. \qquad (1)$$

Sauerstoff { Temperatur absolut 154°; 90,3°; 61,3°
Druck in mm 37592; 740; 7,5.

$$\log_{10} p = 9,4699 - \frac{422,22}{T} - 0,9843 \log_{10} T. \qquad (2)$$

Mit Hilfe der Werte Estreichers für die Dampfspannungen flüssigen Sauerstoffs bei seinen entsprechenden Siedepunkten wurde eine andere Gibbssche Formel berechnet:

Sauerstoff { Temperatur absolut 91,44°; 78,1°; 62,8°
Druck in mm 743,8; 141,8; 7,5.

$$\log_{10} p = 16,0670 - \frac{524,72}{T} - 3,8024 \log_{10} T. \qquad (3)$$

Wir leiten aus diesen Formeln die folgenden Dampfspannungen bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ab:

(1) Stickstoff 0,0015 Druck in mm, 35° absolut
(2) Sauerstoff 0,000076 » » » »
(3) » 0,000016 » » »

Die nach den Formeln (1) und (2) gefundenen Zahlenwerte haben die grössere Wahrscheinlichkeit und Sicherheit für sich, müssen aher als Maximalwerte angesehen werden, da sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff hei 35° absolut feste Körper sind und demgemäss einen geringeren Dampfdruck aufweisen müssen als die herechneten Dampfdruckkurven der Flüssigkeiten. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser niedrigen Temperatur das theoretische Verhältnis der Spannungen des Stickstoffs und Sauerstoffs 20 zu 1 ist. Direkte Messungen der Dampfspannung des Stickstoffs beim Schmelzpunkt oder 60° absolut ergehen 26 mm, und für das Verhältnis der Spannungen von Stickstoff zum Sauerstoff den Wert 6 zu 1, während aus den Kurven 6,7 zu 1 folgt. Nach Olszewski ist die Spannung des Stickstoffs bei — 214° gleich 60 mm, während diejenige des Sauerstoffs hei dieser Temperatur 3,8 mm ist; das daraus sich ergebende Verhältnis 16 zu 1 ist zu hoch. Dem wahren Wert am nächsten dürfte derjenige kommen, welcher beim niedrigsten Schmelzpunkt gefunden wird. Die Spannung ist daher etwa gleich dem zehnmillionsten Teil einer Atmosphäre, während beim Stickstoff der theoretische Grenzwert ein fünfhunderttausendstel einer Atmosphäre sein würde. Man kann also durch Verflüssigung der Luft mittelst flüssigen Wasserstoffs keinen höheren Grad der Luftverdünnung als den millionsten Teil des Atmosphärendrucks erreichen. Dies ist gerade etwa die Spannung des Quecksilberdampfes hei gewöhnlicher Temperatur in der Torricellischen Röhre.

Die vorliegende Frage kann man jedoch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, indem man die molekularen

Verdampfungswärmen annähernd den absoluten Siedepunkten proportional setzt. Man erhält dann die beiden Näherungsformeln:

Sauerstoff $\log p = 7,2058 - \frac{392,6}{T}$ mm (4)

Wasserstoff $\log p = 7,2428 - \frac{152,7}{T}$ mm (5)

Aus diesen Formeln folgt, dass beim Siedepunkt 35° absolut die Spannung des Wasserstoffs gleich dem 7/852000 fachen der Spannung des Sauerstoffs oder geringer als ein 8 milliontel Atmosphäre ist. Eine ähnliche Formel mit Rechnungsergebnissen gleicher Ordnung kann aus den Beobachtungen über die kritische Temperatur und den Siedepunkt abgeleitet werden. Die Formel dürfte ziemlich genaue Werte liefern, da sich daraus für die Verdampfungswärme von 1 g Flüssigkeit 56 W.E. ergeben, während direkte Bestimmungen 55 W. E. liefern.

Die hier von mir wiedergegebenen Untersuchungen, auf denen sich das Tesla'sche Kraftübertragungsverfahren der elektrischen Kraft ohne merklichen Verlust gründet, beruhen auf dem Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen, dem der Thermometrie zu Grunde liegenden Gesetze Gay-Lussac's und dem Gesetze der Widerstandsabnahme des elektrischen Stromes bei sinkender Temperatur. Da jedoch, wie ich mehrfach sowohl in der »Elektrochemischen Zeitschrift« (Heft 10 »Allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe«), als auch ferner in Dingler's Polytechnischem Journal, in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses und anderen Zeitschriften gezeigt habe, die betreffenden Gesetze mehr oder weniger von den Beobachtungen abweichen, so dürfte zur Klärung des vorliegenden Gegenstandes ein Eingehen auf die Dampf- und Gasspannungsgesetze und auf deren Zusammenhang unter einander und mit den Siedegesetzen sowie mit dem elektrischen Widerstandsgesetze an dieser Stelle um so mehr am Platze sein, als diese Gesetze die Grundformel für die mechanische Wärmetheorie bilden und demgemäss auch die Begründung und Ableitung der Hauptformeln der Kaltetheorie ermöglichen. Da ferner eine Kraftübertragung ohne merklichen Widerstand mir undenkbar erscheint, denn Kraft und Gegenwirkung müssen bei stationären Naturvorgängen stets einander gleich sein, so erscheinen mir die gefundenen Ergebnisse noch nicht sicher genug begründet; ich will daher, um die schwebenden Fragen möglichst nach allen Seiten zu beleuchten, auf meine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete in den genannten Zeitschriften zurückgreifen. Zum Schluss sollen dann an der Hand der theoretisch und experimental sicher begründeten Formeln die wahren Spannungen und Temperaturen der Gase, sowie die entsprechenden spezifischen Volumina derselben bei den tiefsten Temperaturen berechnet und die Formeln für den elektrischen Widerstand aufgestellt werden.

Infolge der wärmetheoretischen Untersuchungen, welche ich zur Begründung der Theorie des von mir erfundenen »Mewesmotor«, angestellt und in verschiedenen Zeitschriften, wie z. B. »Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung«, »Deutsche Techniker-Zeitung«, »Dingler's Polytechnisches Journal« u. s. w., veröffentlicht habe, gelangte ich zu dem Resultat, dass die Grundgleichungen, welche zur Ableitung der wärmetheoretischen Formeln aus dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie

$$d\,Q = A\,(d\,W + d\,J + d\,L)$$

oder mit Vernachlässigung von $d\,J$

$$d\,Q = A\,d\,W + A\,d\,L = c_v\,d\,T + A\,d\,L \quad (1)$$

benutzt werden, d. h. die Gesetze über die Aenderung der Gas- oder Dampfspannung mit sich ändernder Temperatur bei verschiedenen Volumen, nicht genau richtig sind und daher durch Gleichungen ersetzt werden müssen, welche sich mit den Beobachtungen besser decken. Es handelt sich in erster Linie um das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz oder die Clapeyron'sche Zustandsgleichung,

$$p\,v = R\,T, \quad (2)$$

ferner um die Poisson'sche (polytropische) Druckkurve

$$p\,v^k = p_0\,v_0^{\,k}, \quad (3)$$

drittens um das Gesetz von Mallard und Lechatelier über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit der Temperatur

$$c_p = a_p + b\,T,\ c_v = a_v + b\,T, \quad (4)$$

viertens um die Siedegesetze von Biot (Biot'sche Dampfspannungsformel)

$$\log p = a - b\,\alpha^t - c\,\beta^t \quad (5)$$

und von Ulrich Dühring (Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen)

$$\frac{t_1' - t_0'}{t_1 - t_0} = q. \quad (6)$$

In den vorstehenden Formeln bezeichnen die Buchstaben p, v, T und t der Reihe nach die Spannungen, Volumina und Temperaturen (absolut bezw. in Celsiusgraden), während die übrigen Grössen gegebene Konstanten sind.

Den Zusammenhang der Formeln (2) bis (4) mit der Theorie der Kühlmaschinen

(Kaltluft- und Kaltdampfmaschinen) wird man ohne weiteres zugeben, nicht aber sogleich den Zusammenhang der Formeln (5) und (6) erkennen. Gerade die Formeln (5) und (6), welche nur verschiedene Formulierungen ein und desselben sachlichen Vorganges darstellen und sich aufeinander zurückführen lassen, haben jedoch für die Vorgänge bei den Kältemaschinen die allerhöchste praktische Bedeutung; denn sobald man nur für eine einzige Flüssigkeit die Siedetemperaturen von der Spannung 0 bis 10 und für die übrigen Flüssigkeiten den Siedepunkt für irgend eine Spannung und den spezifischen Faktor q kennt, so kann man für jede gegebene Spannung die entsprechende Siedetemperatur oder umgekehrt für jede gegebene Siedetemperatur die Spannung der Siedepunktsdämpfe ermitteln. Für Vakuum-Eismaschinen nach Art derjenigen von Windhausen u. a. Konstrukteuren und neueren darauf sich gründenden Kühlverfahren, die hier vielleicht später besprochen werden können, ist die Kenntnis dieser Grössen von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, da man auf diese Weise bei gegebener Mindestspannung sofort auch die niedrigste Temperatur der abgesaugten Dämpfe berechnen kann. Die Gleichungen (5) und (6) haben jedoch insofern noch hohe theoretische Bedeutung, als man aus denselben eine für alle Stoffe gültige Zustandsgleichung der Gase ableiten und somit die nur näherungsweise geltende Clapeyron'sche Zustandsgleichung (2) durch eine allgemeinere und experimental besser gesicherte Formel ersetzen kann.

Gehen wir zunächst auf den Zusammenhang des Biot'schen Dampfspannungsgesetzes mit dem Dühring'schen Siedegesetze gemäss den Ausführungen ein, welche ich über dies Thema in verschiedenen Zeitschriften, wie z. B. in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses Heft VII, Dingler's polytechnisches Journal Bd. 315, und in anderen Zeitschriften ausführlicher gebracht habe. Das von Ulrich Dühring abgeleitete Siedegesetz lautet: »Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende vielfache von einander.« Am Beispiel des Wassers und Quecksilbers erläutert Ulrich Dühring dies Gesetz in der ersten Folge des oben angeführten Buches »Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie« S. 75 auf folgende leicht verständliche Weise: »Der Siedepunkt des Wassers bei Normaldruck, also + 100° C wird hier der Ausgangspunkt der Zählung. Das Quecksilber siedet unter einer Atmosphäre Druck bei + 357° C., man wird also die Temperaturdistanz, die mit derjenigen bei dem Wasser zu vergleichen ist, von diesem Punkte an ab oder aufsteigend zu zählen haben. Greift man nun beispielsweise die Siedetemperaturen beider Stoffe bei 100 mm Druck heraus, so hat man für Wasser + 52° und für Quecksilber + 261°. Die den gemeinsamen Drucken entsprechenden Temperaturabstände sind also $100 - 52 = 48$ und $357 - 261 = 96$, ihr Verhältnis aber $\frac{96}{48} = 2$. Nimmt man hierzu noch den Fall für 30 mm, so sind die Siedepunkte für diesen Druck beziehungsweise 29 und 215, die Temperaturabstände also 71 und 142, mithin wiederum 2 der spezifische, sich hiermit als konstant anzeigende Faktor. Die folgende Tabelle, die nach Massgabe der Regnault'schen Beobachtungen über die Maximalspannungen der Dämpfe entworfen ist, zeigt eine Konstanz des spezifischen Faktors, wie sie nur irgend angesichts der möglichen Beobachtungsfehler erwartet werden kann.«

Dampfspannung in mm	Entsprechende Siedetemperatur für Wasserdampf (t)	Entsprechende Siedetemperatur f. Quecksilberdampf (t')	Spezifischer Faktor $q = \frac{t' - 357,2}{t - 100}$
5	1,2	154,4	2,05
30	29,1	214,5	2,01
100	51,7	261,2	2,00
380	81,7	321,4	1,89
760	100,0	357,2	—
1520	120,6	397,2	1,94
2280	134,1	422,8	1,93
3040	144,0	442,4	1,94
3800	152,2	458,2	1,95
7600	180,3	512,7	1,95

Will man bei der Aufstellung der Formel für das vorstehende Gesetz einen ganz allgemeinen Ausdruck erhalten und auch die bestimmte Beziehung auf das Wasser ausmerzen, so gilt für zwei beliebige Stoffe, die für irgend einen beliebigen Druck die Siedetemperaturen d und d', für irgend einen anderen Druck aber die Siedetemperaturen t

und t' haben, die Gleichung $\frac{t'-d'}{t-d}=q$, wobei q nichts anderes als einen Quotienten bedeutet, der sich mit d und t sowie den zugehörigen Werten d' und t' nicht verändert. Die nachfolgende Tabelle enthält die von Ulrich Dühring mit Bezug auf Wasser berechneten spezifischen Faktoren einer grossen Anzahl von Stoffen, denen ich die spezifischen Faktoren der permanenten Gase bis auf Wasserstoff hinzugefügt habe. Die letzteren sind von mir mit Hilfe der Versuchsdaten aus dem bekannten Tabellenwerk von Landolt und Börnstein berechnet worden. Die zweite Spalte dieser Tabelle enthält die Siedepunkte der in der ersten Spalte stehenden Gase oder Flüssigkeiten, die dritte Spalte die spezifischen Faktoren, bezogen auf denjenigen des Wassers als Einheit.

Tabelle der spezifischen Faktoren.

Substanz	Siedepunkt bei einer Atmosph.	Spezifischer Faktor (q)
Wasserstoff		
Sauerstoff	— 184,00	0,40
Stickstoff	— 193,00	0,274
Kohlenoxyd		
Sumpfgas	— 164,00	0,433
Aethylen	— 110,00	0,75
Stickoxydul	— 88,06	0,584
Chlorwasserstoff	— 80,31	0,608
Kohlensäure	— 78,20	0,522
Bromwasserstoff	— 73,33	0,604
Schwefelwasserstoff	— 61,66	0,750
Chlor	— 33,51	0,627
Ammoniak	— 32,59	0,750
Jodwasserstoff	— 34,40	0,750
Methylchlorid	— 23,73	0,868
Methyläther	— 23,65	0,914
Cyan	— 20,70	0,750
Schwefelige Säure	— 10,06	0,800
Aethyl	— 2,00	0,800
Aethylchlorid	+ 12,50	0,992
Cyanchlorid	12,60	0,861
Borchlorid	18,23	1,029
Aethyläther	34,97	1,000
Aethylbromid	38,37	1,042
Schwefelkohlenstoff	46,20	1,111
Aceton	56,30	1,100
Siliciumchlorid	56,81	1,031
Chloroform	60,16	1,100
Methylalkohol	66,78	0,869
Aethyljodid	71,26	1,101
Phosphorchlorür	73,80	1,144
Chlorkohlenstoff	76,50	1,090
Aethylalkohol	78,26	0,904
Benzol	80,36	1,125
Wasser	100,00	1,000
Ameisensäure	100,00	1,160
Essigsäure	119,50	1,164
Aethylenbromid	131,60	1,328
Propionsäure	139,50	1,151
Terpentinöl	150,15	1,329
Buttersäure	161,70	1,228
Oxalsaures Methyl	164,20	1,225
Valeriensäure	174,50	1,269
Zitronenöl	174,80	1,378
Monobromphenol	209,30	1,015
Glycerin	209,00	1,250
Quecksilber	357,25	2,000
Schwefel	448,40	2,292

Die Spannung der Dämpfe bei den verschiedenen Siedetemperaturen erhält man aus der für Wasserdampf von Biot zuerst aufgestellten Spannungsformel $\log s = a - b\,\alpha^t - c\,\beta^t$, in welcher s die Spannung, a, b, c, α und β Konstanten sind. Diese fünf Konstanten sind für die einzelnen Stoffe verschieden, lassen sich jedoch, wie Ulrich Dühring dies ausführlich gezeigt hat, mit Hilfe des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen für alle Stoffe auf die fünf Konstanten des Wassers etwa und den spezifischen Siedefaktor und die Siedetemperatur bei 4,6 mm zurückführen.

Wenn man nämlich für d den Siedepunkt 0°, dem eine Wasserdampfspannung von 4,6 mm entspricht, wählt, so folgt aus der Formel $\frac{t^1-d^1}{t-d}=q$, dass $t^1-d^1=tq$

oder

$t=\frac{t^1-d^1}{q}$ wird, worin d^1 die Siedetemperatur der fraglichen Flüssigkeit bei einer Dampfspannung von 4,6 mm Quecksilbersäule bedeutet. Durch Einsetzen dieses Wertes für t in die Biot'sche Formel erhält man

$$\log s = a - 6\,\alpha^{\frac{t^1-d^1}{q}} - c\,\beta^{-\frac{t^1-d^1}{q}}$$

oder

$$\log s = a - b\,\alpha^{-\frac{d^1}{q}} \cdot \alpha^{\frac{t^1}{q}} - c\,\beta^{-\frac{d^1}{q}} \cdot \beta^{\frac{t^1}{q}}$$

Wie man aus der vorstehenden Formel ersieht, kann man aus den Konstanten b, c, α und β mit Hilfe der Werte d' und q die vier Konstanten b', c', α' und β' für jede beliebige Flüssigkeit bestimmen, während die Konstante a für alle Stoffe dieselbe bleibt. Die verallgemeinerte Biot'sche Spannungsformel lautet daher, indem man wieder rück-

wärts b', c', α' und β' mit den nicht gestrichelten Buchstaben und $\frac{t'}{q}$ mit t bezeichnet

$$\log s = a\, b\, \alpha^{t} - c\, \beta^{t}.$$

Für die Siedetemperaturen t_0 und t_1 erhält man somit für die entsprechenden Spannungen s_0 und s_1 die Gleichungen:

$$\log s_0 = a - b\, \alpha^{t_0} - c\, \beta^{t_0}$$
$$\log s_1 = a - b\, \alpha^{t_1} - c\, \beta^{t_1}$$

und durch Subtraktion der beiden Gleichungen

$$\log s_1 - \log s_0 = - b\, \alpha^{t_1} + b\, \alpha^{t_0} - c\, \beta^{t_1} + c\, \beta^{t_0}$$

$$\text{oder } \log \frac{s_1}{s_0} = \left\{ \begin{array}{l} - b\left(1 + \ln\alpha \cdot t_1 + \frac{(\ln\alpha)^2}{1\cdot 2}\cdot t_1^2 + \frac{(\ln\alpha)^3}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot t_1^3 + \cdots\right) \\ + b\left(1 + \ln\alpha \cdot t_0 + \frac{(\ln\alpha)^2}{1\cdot 2}\cdot t_0^2 + \frac{(\ln\alpha)^3}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot t_0^3 + \cdots\right) \\ - c\left(1 + \ln\beta \cdot t_1 + \frac{(\ln\beta)^2}{1\cdot 2}\cdot t_1^2 + \frac{(\ln\beta)^3}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot t_1^3 + \cdots\right) \\ + c\left(1 + \ln\beta \cdot t_0 + \frac{(\ln\beta)^2}{1\cdot 2}\cdot t_0^2 + \frac{(\ln\beta)^3}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot t_0^3 + \cdots\right) \end{array} \right\}$$

Die Konstanten α und β der Biot'schen Formel sind mit grosser Annäherung gleich 1, so dass die natürlichen Logarithmen dieser Grössen $\ln\alpha$ und $\ln\beta$ ausserordentlich kleine Zahlenwerte besitzen. Man kann daher in den vorstehenden Exponentialreihen die Glieder, welche höhere Potenzen von $\ln\alpha$ und $\ln\beta$ enthalten, fortlassen, ohne die Giltigkeit der Gleichung merklich zu beeinflussen. Man erhält dann

$$\log \frac{s_1}{s_0} = \left\{ \begin{array}{l} - b(1 + \ln\alpha \cdot t_1) \\ + b(1 + \ln\alpha \cdot t_0) \\ - c(1 + \ln\beta \cdot t_1) \\ + c(1 + \ln\beta \cdot t_0) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} - b \ln\alpha \cdot t_1 \\ + b \ln\alpha \cdot t_0 \\ - c \ln\beta \cdot t_1 \\ + c \ln\beta \cdot t_0 \end{array} \right\}$$

oder

$$\log \frac{s_1}{s_0} = - b \ln\alpha\,(t_1 - t_0) - c \ln\beta\,(t_1 - t_0),$$

$$\log \frac{s_1}{s_0} = - (b \ln\alpha + c \ln\beta)\,(t_1 - t_0).$$

Nun kann man aber gemäss der Definition der Logarithmen setzen:

$$- (b \ln\alpha + c \ln\beta)\,(t_1 - t_0) = \log_{10} {}^{- (b \ln\alpha + c \ln\beta)(t_1 - t_0)},$$

sodass man

$$\log \frac{s_1}{s_0} = \log_{10} {}^{- (b \ln\alpha + c \ln\beta)(t_1 - t_0)}$$
$$= \log_{10} {}^{- M (t_1 - t_0)},$$

worin $M = b \ln\alpha + c \ln\beta$ ist, oder, wenn man auf beiden Seiten die natürlichen Logarithmen wählt,

$$\log\frac{s_1}{s_0} \cdot 2{,}302585 = \ln\frac{s_1}{s_0} = \ln e^{-2{,}302585 \cdot M (t_1 - t_0)},$$

$$\ln\frac{s_1}{s_0} = \ln e^{- M_1 (t_1 - t_0)}$$

erhält.

Hierauf folgt $$\frac{s_1}{s_0} = e^{- M_1 (t_1 - t_0)}. \qquad (7)$$

Für die Spannungen s_1 und s_0 folgt bei einer anderen Flüssigkeit, die nur andere Werte für b, c, α und β und somit nur eine andere Konstante M_1' und andere Siedetemperaturen t_1' und t_0' besitzt, die Beziehung

$$\frac{s_1}{s_0} = e^{- M_1' (t_1' - t_0')} \qquad (7a)$$

Durch Gleichsetzen der beiden für $\frac{s_1}{s_0}$ gefundenen Ausdrücke (7) und (7a) erhält man

$$e^{- M_1 (t_1 - t_0)} = e^{- M_1' (t_1' - t_0')} \qquad (8)$$

oder

$$M_1 (t_1 - t_0) = M_1' (t_1' - t_0')$$

oder

$$\frac{t_1' - t_0'}{t_1 - t_0} = \frac{M_1}{M_1'} = q, \qquad (9)$$

d. h. die Formel für das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen.

Aus der Dühring'schen Tabelle der Biot'schen Konstanten:

Substanz	$\log (b\,\alpha^t)$	$\log (c\,\beta^t)$
Schwefelwasserstoff	0,3575509 — 0,0021415 t	8,9364576—10—0,0079343 t
Ammoniak	0,4216822 — 0,0021415 t	9,1670958—10—0,0079343 t
Aethyläther	0,5516195 — 0,0016561 t	9,6337883—10—0,0059507 t
Aethyljodid	0,6008898 — 0,0015042 t	9,8177358—10—0,0054133 t
Wasser	0,6593123 — 0,0016561 t	0,0207601 —0,0059507 t
Quecksilber	0,7895229 — 0,0008280 t	0,4686338 —0,0039753 t

folgt, dass die Werte von $\ln\alpha$, $\ln\beta$ negativ sind und daher $M_1 = 2{,}302585\,(b \ln\alpha + c \ln\beta)$ ebenfalls negativ wird. Setzt man mit Rucksicht hierauf $M_1 = - M$, so erhält man für

die Gleichung (7) die gleichwertige Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{s_1}{s_0} &= e^{M(t_1 - t_0)} \\ \text{oder } \frac{s_1}{s_0} &= (1+\beta)^{t_1 - t_0} = (1+\beta)^{T_1 - T_0}, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

da M ein sehr kleiner Bruch ist und somit $e^M = 1 + \beta$ gesetzt werden kann.

Die Gleichungen (10) müssen, da sie aus der Biot'schen Spannungsformel abgeleitet sind und nur eine andere Formulierung des Biot'schen Dampfspannungsgesetzes darstellen, ebenfalls mit den Beobachtungsdaten in Uebereinstimmung stehen. Nun habe ich aber aus der strengen und folgerichtigen Auslegung der Annahme, dass der Ausdehnungskoeffizient, d.h. die Volumenvergrösserung des Zwischenvolumens für 1° Temperaturerhöhung unveränderlich ist, die für alle Stoffe und Aggregatzustände geltende Zustandsgleichung

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{v_1 - x}{v^0 - x} \cdot (1+\alpha)^{t_1 - t_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot (1+\alpha)^{T_1 - T_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot e^{b(T_1 - T_0)} \quad (11)$$

abgeleitet. Es besteht demnach zwischen den Konstanten, dem Zwischenvolumen und den Temperaturen die Gleichung

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot (1+\alpha)^{(t_1 - t_0)} = (1+\beta)^{t_1 - t_0}$$

oder

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} = \left(\frac{1+\beta}{1+\alpha}\right)^{t_1 - t_0}$$

bezw.

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot e^{b(t_1 - t_0)} = e^{M(t_1 - t_0)}$$

oder

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} = e^{(M-b)(t_1 - t_0)} = e^{-K(t_1 - t_0)} \quad (12)$$

Aus der Gleichung (12) folgt, dass die Zwischenvolumina sich in geometrischer Reihe ändern, wenn die Temperaturen in arithmetischer Reihe sich ändern.

Hier ist jedoch nur von Interesse, dass die Gleichungen (9), (10), (11) und (12) nur ein und denselben Sachverhalt darstellen. Lässt sich nachweisen, dass die Gleichung (11) thatsächlich auch für Dämpfe Giltigkeit besitzt, beispielsweise für Wasserdampf, so kann man mit Hilfe der beobachteten Spannungen und Temperaturen des Wasserdampfes die entsprechenden Temperaturen aller übrigen Stoffe mit Hilfe der Formel (9) für dieselben Spannungen sofort berechnen, sofern man nur je einen Siedepunkt und den spezifischen Faktor q kennt. Ich lasse zunächst die Tabelle für Wasserdampf folgen, in welcher die nach der Formel

$$v_1 - x = s_0 \frac{(v_0 - x)(1+\alpha)^{t_1 - t_0}}{s_1}$$

berechneten Volumina mit den durch die Beobachtung gefundenen Volumengrössen des Wasserdampfes verglichen sind. Die Reihen 2, 3, 4 und 5 sind aus Rietschel's Leitfaden für Heizungs- und Lüftungsanlagen (Teil II), die fünfte aus D. p. J. Bd. 315 H. 22 entnommen und die erste aus der zweiten durch Multiplikation mit 760 erhalten.

An dieser Stelle möchte ich noch auf den Umstand hinweisen, dass von mir, um die Darstellung nicht zu verwickelt zu gestalten, das Näherungsgesetz Gay Lussac's, nach welchem bei konstanter Temperatur das Zwischenvolumen dem Druck umgekehrt proportional ist, als richtig angenommen ist; in Wahrheit trifft dies nicht zu, sondern es gilt auch hier das gleiche Gesetz wie für Temperatur und Zwischenvolumen, nämlich

$$v_p - x = (v_0 - x) \cdot (1+\alpha) - \frac{p_0}{p}.$$

Die Versuche von Amagat bestätigen diese Formel. Hierdurch erklären sich die geringen Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung a. a. O.

Dampfspannung mm Quecksilbers.	in Atmosph.	in kg pro qm	Temperatur	Volumen 1 kg in cbm beobachtet	Volumen 1 kg in cbm berechnet	Differenz
15,2	0,02	206,7	17,83	67,115	67,115	0,0000
30,4	0,04	413,3	29,35	34,722	34,561	0,1610
45,6	0,06	620,0	36,56	23,641	23,467	0,174
60,8	0,08	826,6	41,92	17,985	17,845	0,140
76,0	0,10	1033,3	46,21	14,556	14,434	0,122
152	0,20	2066,6	60,45	7,541	7,485	0,056

Dampfspannung mm Quecksilbers.	in Atmosph.	in kg pro qm	Temperatur	Volumen 1 kg in cbm beobachtet	Volumen 1 kg in cbm berechnet	Differenz
228	0,30	3099,9	69,49	5,141	5,106	0,035
304	0,40	4133,2	76,25	3,917	3,897	0,020
380	0,50	5166,5	81,71	3,172	3,162	0,010
456	0,60	6199,8	86,32	2,672	2,666	0,006
532	0,70	7233,1	90,32	2,310	2,309	0,001
608	0,80	8266,4	93,88	2,037	2,039	0,002
684	0,90	9299,7	97,08	1,823	1,827	0,004
760	1,00	10334,0	100,00	1,654	1,657	0,003
1140	1,50	15501,0	111,74	1,127	1,136	0,009
1520	2,00	20668,0	120,60	0,8598	0,8737	0,0139
1900	2,50	25835,0	127,80	0,6971	0,7123	0,0152
2280	3,00	31002,0	133,91	0,5874	0,6014	0,0140
3040	4,00	41336,0	144,00	0,4484	0,4629	0,0145
3800	5,00	51670,0	152,22	0,3636	0,3783	0,0147
4560	6,00	62004,0	159,22	0,3065	0,3211	0,0146
5320	7,00	72338,0	165,34	0,2652	0,2796	0,0144
6080	8,00	82672,0	170,81	0,2339	0,2482	0,0143
6840	9,00	93006,0	175,77	0,2095	0,2235	0,0140
7600	10,00	103340,0	180,31	0,1897	0,2036	0,0139

Bei der Berechnung des Volumens ist $p_0 = 0{,}02$, $v_0 - x = 67{,}114$, $t_0 = 71{,}83^\circ$ C., $\alpha = 0{,}00256$, $\log(1 + \alpha) = 0{,}00111$ gesetzt worden. Bei 0° ist die Spannung des Wasserdampfes gleich 4,6 mm, bei 100° gleich 760 mm; sei nun der spezifische Faktor q von Aethylen gleich 0,750 und der Siedepunkt bei 760 mm gleich — 110° C., so erhält man aus der Dühring'schen Formel für das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen für die dem Drucke 4,6 mm entsprechende Temperatur des Aethylendampfes die Gleichung

$$\frac{x - (-110)}{0 - 100} = 0{,}75, \text{ also } x = -185^\circ \text{ C.},$$

während bei 15,2 mm die entsprechende Temperatur des Aethylendampfes sich aus

$$\frac{x - (-110)}{17{,}83 - 100} = 0{,}750 \text{ zu } x = -171{,}6$$

ergeben würde.

Für Kohlensäure, deren Siedetemperatur bei 760 mm gleich — 78,20° C. ist, würde sich bei 4,6 mm Dampfspannung die Gleichung

$$\frac{x - (-78{,}2)}{0 - 100} = 0{,}522, \text{ also } x = -130{,}4^\circ \text{ C.}$$

ergeben. Ein hierauf sich gründendes Kühlverfahren dürfte sich technisch leicht durchführen lassen.

Gehen wir nunmehr zu dem Einfluss über, den die verbesserte Zustandsgleichung (9), (10), (11) und (13) auf die Theorie der Kühlmaschinen hat. Legen wir den folgenden Entwickelungen nur die Gleichung (11)

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x}(1 + \alpha)^{t_1 - t_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot e^{b(t_1 - t_0)}$$

oder $s_1(v_1 - x) = s_0(v_0 - x)\, e^{b(t_1 - t_0)}$

bezw., wenn man $1 + \alpha = e^b = c$ setzt,

$$s_1(v_1 - x) = s_0(v_0 - x) \cdot c^{t_1 - t_0}$$

zu Grunde, so müssen wir die Gleichung (2)

$$p(v - x) = R\, c^T, \tag{13}$$

die Gleichung (3)

$$p(v - x)^k = p_0(v_0 - x)^k \tag{14}$$

schreiben, während die beiden Gleichungen (4) nicht geändert werden.

Für die isothermische Kurve der Gase erhält man aus Gleichung (13), da T dann konstant ist, die Gleichung

$$p(v - x) = p_1(v_1 - x). \tag{15}$$

Die isothermische Kurve der Gase ist daher ebenso wie dies in Zeuner, Thermodynamik (3. Aufl.), Bd. I, S. 131, unter Voraussetzung der Clapeyron'schen Zustandsgleichung (2) gezeigt ist, eine gleichseitige Hyperbel, deren Konstante

$$p_1(v_1 - x) = p_0(v_0 - x)\, c^T = K\, c^{T_1}$$

durch den Anfangszustand und zwar, wenn man wie hier die Gewichtseinheit eines Gases zu Grunde legt, durch die Anfangstemperatur T allein schon vollständig bestimmt ist.

Aus Gleichung (1) folgt

$$dQ = c_v\, dT + A\, dL = c_v\, dT + A\, p\, d(v - x), \tag{16}$$

aus Gleichung (13)

$$p\,d(v-x) + (v-x)\,dp = R \ln c \cdot c^T\,dT \qquad (17)$$

aus Gleichung (14)

$$p\,k\,(v-x)^{k-1}\,d(v-x) + (v-x)^k\,dp = 0. \qquad (18)$$

Durch Elimination von d T und R · c T aus Gleichung (16) mittelst (17) und (13) folgt

$$dQ = \frac{c_v}{\ln c}\,d(p(v-x)) + Ap\,d(v-x). \qquad (19)$$

Aus Gleichung (13) folgt

$$c_p - c_v = A R (c^{T+1} - c) = A R c^T (c-1); \qquad (20)$$

somit ergiebt sich aus

$$dQ = c_v \frac{p\,d(v-x) + (v-x)\,dp}{R c^T \ln c} + A p\,d(v-x)$$

durch Einsetzen und Zusammenziehen

$$dQ = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{(v-x)\,dp + (1+(k-1)\ln c)\,p\,d(v-x)\right\}. \qquad (21)$$

Durch Eliminierung von $(v-x)\,dp$ folgt aus (21)

$$dQ = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{k \ln c\, c^T\,dT - p\,d(v-x) + (1+(k-1)\ln c)\,p\,d(v-x)\right\}$$

$$\text{oder } AQ = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{k \ln c\, c^T\,dT + (k-1)\ln c\, k\, c^T \cdot \frac{d(v-x)}{v-x}\right\},$$

$$dQ = \frac{A\,k \ln c\, c^T}{(k-1)\ln c}\left\{dT + (k-1)\cdot\frac{d(v-x)}{v-x}\right\} \qquad (22)$$

$$\text{oder } dQ = \frac{c_v}{k-1}\left\{dT + (k-1)\cdot\frac{d(v-x)}{v-x}\right\}, \qquad (23)$$

$$dQ = c_v\left\{\frac{dT}{k-1} + \frac{d(v-x)}{v-x}\right\}.$$

Durch Eliminierung von $p\,d(v-x)$ folgt aus (21)

$$dQ = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{(1+(k-1)\ln c)\,k \ln c\, c^T\,dT - (k-1)\ln c \cdot k\, c^T \frac{dp}{p}\right\}$$

$$\text{oder } dQ = \frac{1+(k-1)\ln c}{k-1}\cdot A\,k\,c^T\,dT - A\,k\,c^T\cdot\frac{dp}{p},$$

$$dQ = \frac{1+(k-1)\ln c}{k-1}\cdot\frac{c_p - c_v}{c-1}\cdot dT - \frac{c_p - c_v}{c-1}\cdot\frac{dp}{p}$$

$$dQ = \frac{c_p}{c-1}\left\{\frac{1+(k-1)\ln c}{k}\,dT - \frac{k-1}{k}\cdot\frac{dp}{p}\right\}. \qquad (24)$$

Bei der isothermischen Kompression oder Expansion ist T eine Konstante, folglich erhalt man in diesem Falle für die Arbeit in Wärmemass

$$\left.\begin{aligned} dQ &= c_v \cdot \frac{d(v-x)}{v-x} \\ \text{oder } dQ &= \frac{c_p}{c-1}\cdot\frac{k-1}{k}\,\frac{dp}{p}\end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

$$\text{oder } Q = c_v \ln\frac{v-x}{v_1-x} = \frac{c_p}{c-1}\cdot\frac{k-1}{k}\ln\frac{p_1}{p}. \qquad (26)$$

Aus Gleichung (26) folgt

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{v-x}{v_1-x}\right)^{\frac{c-1}{k-1}} = \left(\frac{v-x}{v_1-x}\right)^n, \qquad (27)$$

wenn man $\frac{c-1}{k-1} = n$ setzt.

Für die adiabatische Kompression und Expansion ist Q konstant, also $dQ = 0$;

somit ist nach den Gleichungen (21), (23) und (24)

$$\frac{dp}{p} + (1 + (k-1)\ln c)\frac{d(v-x)}{v-x} = 0, \quad (28)$$

$$dT + (k-1)\cdot\frac{d(v-x)}{v-x} = 0. \quad (29)$$

$$dT - \frac{k-1}{1+(k-1)\ln c}\cdot\frac{dp}{p} = 0. \quad (30)$$

Aus Gleichung (29) folgt

$$\frac{T}{T_0} = (k-1)\ln\frac{v_0 - x}{v - x}, \quad (31)$$

während aus (30) sich ergiebt:

$$\frac{T}{T} = \frac{k-1}{1+(k-1)\ln c}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (32)$$

Die Arbeitsformeln werden, wenn man statt der Clapeyron'schen Zustandsgleichung die verbesserte Zustandsgleichung $p(v-x) = R\,c^T$ zu Grunde legt, ebenso einfach und zur Berechnung bequem, wie die früheren. Da nach der Clapeyron'schen Zustandsgleichung bei den hohen Spannungen, welche bei den Kühlmaschinen vorkommen, ziemlich erheblich sind, so sollte man statt der alten die neuen Arbeitsformeln zugrunde legen. Vorher ist jedoch an zahlenmässigen Beispielen der Nachweis zu führen, dass man nach diesen Formeln auch wirklich zu richtigen Ergebnissen gelangt. Die Lösung dieser für den Kühlingenieur nicht unwichtigen Aufgabe muss einer besonderen Bearbeitung des vorliegenden Themas vorbehalten bleiben; vielleicht gelingt es dann auch noch, die Gleichung (4) zu berücksichtigen, welche zur Vermeidung zu verwickelter Formeln nicht in die Grundgleichung (1) eingeführt wurde. Indessen scheint dieser Forderung schon in gewissem Sinne durch Gleichung (20) gerecht geworden zu sein, wie dann noch näher begründet werden soll. Die weitere Behandlung der Theorie der Kühlmaschinen bleibt dieselbe, wie in den betreffenden Kapiteln in Zeuner's Thermodynamik und braucht daher nach Ableitung der Grundformeln hier nicht nochmals wiederholt zu werden. Dagegen bleibt zum Schluss noch übrig, aus dem Siedefaktor q für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff für die beim Quecksilber beobachteten Spannungen und Siedetemperaturen die entsprechenden Siedetemperaturen mittelst der Ulrich Dühring-schen Formel des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen zu berechnen und mit den Dewar'schen Werten zu vergleichen.

Ebenso wie oben aus den beobachteten Spannungen und entsprechenden Siedetemperaturen des Wasserdampfes für die gegebenen Spannungen der Gase die entsprechenden Siedetemperaturen mit Hilfe des korrespondierenden Siedefaktors q berechnet worden sind, soll auch hier zur Kontrolle der Dewar-schen Angaben zu der gegebenen, allerdings bedeutend geringeren Spannung mit Benutzung der Beobachtungen über die Dampfspannungen des Quecksilbers die entsprechenden Werte für die Siedetemperaturen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs mit Hilfe ihres spezifischen Siedefaktors ermittelt werden. Die Spannungen des Quecksilberdampfes und die entsprechenden Siedetemperaturen sind in der nachstehenden Tabelle enthalten, welche in dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein angegebenen Werte wiedergiebt.

Spannung mm	Temperatur in Celsiusgraden
0,02	0
0,0268	10
0,0372	20
0,0530	30
0,0767	40
0,1120	50
0,1643	60
0,2410	70
0,3528	80
0,5142	90
0,7455	100
1,0734	110
1,5341	120
2,1752	130
3,0592	140
4,2664	150
5,9002	160
8,0912	170
11,0000	180
14,8400	190
19,9000	200
7600,000	357,2
15879,600	400
33843,500	450
65202,500	500
82650,000	520

(Die Werte für 400–520: Aus dem Kalender für Elektrochemiker von Dr. A. Neuburger entnommen.)

Der Wert des spezifischen Faktors q lässt sich nur auf einem Umwege ermitteln, da zu hohe Spannungen in Frage kommen und solche nicht durchweg in genügender Höhe für Quecksilber bestimmt sind.

Für schwefelige Säure ist nach Pictet und Saroschewski bei — 10° die Spannung gleich 1 Atmosphäre, bei + 104,1° die Spannung gleich 30,65 Atmosphären, für Stickstoff nach Wroblewsky bei — 193° die Spannung gleich 1 Atmosphäre, bei — 153,7° die Spannung gleich 30,65 Atmosphären; der spezifische Faktor inbezug auf schwefelige Säure ist also

$$\frac{-153{,}7-(-193)}{+104{,}1-(-10)} = q = 0{,}35,$$

inbezug auf Wasserdampf, da derjenige von schwefeliger Säure im Verhältnis zum Wasserdampf gleich 0,8 ist, demnach gleich $0{,}35 \cdot 0{,}8 = 0{,}28$, in Bezug auf Quecksilber daher

$$q = \frac{0{,}28}{2} = 0{,}14.$$

Ferner ist für Sauerstoff bei — 184° die Spannung gleich 1 Atmosphäre, bei — 135,8 die Spannung gleich 22,2 Atmosphären, für schwefelige Säure bei + 90,5 die Spannung gleich 22,2 Atmosphären; der spezifische Faktor des Sauerstoffs inbezug auf schwefelige Säure ist demnach $q = 0{,}48$, inbezug auf Wasser daher gleich $0{,}48 \cdot 0{,}8 = 0{,}384$ und in Bezug auf Quecksilber $q = 0{,}192$.

Aus dem Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen folgt daher für Stickstoff und Sauerstoff die Gleichung

$$\frac{-193-(-x)}{357{,}2-0} = 0{,}14$$

$-x = -233°$; die Dampfspannung des Stickstoffs beträgt demnach bei — 233° mit grosser Annäherung 0,2 mm, während Dewar dafür bei der wenig niedrigeren Temperatur einen über 10 mal kleineren Wert findet. Beachtet man, dass die Verdampfungsgrenze des Eises bei — 100° liegt, so erhält man für die Verdampfungsgrenze des Stickstoffs die Beziehung

$$\frac{-193-(-x)}{+100-(-100)} = 0{,}28,$$

also $-x = -249°$.

Für Sauerstoff erhält man

$$\frac{-184-(-x)}{357{,}2-0} = 0{,}192,$$

also $-x = -252{,}6°$;

somit ist die Spannung des Sauerstoffdampfes gleich 0,02 mm erst bei — 252,6°, während Dewar dafür bei — 238° einen Druck von nur 0,000076 mm bezw. 0,000016 mm findet. Für die Verdampfungsgrenze des Sauerstoffs erhält man

$$\frac{-184-(-x)}{+100-(-100)} = 0{,}384,$$

also $-x = -260{,}8°$.

Worin liegt der Grund dieser grossen Abweichungen? Einfach darin, dass Dewar und Flemming das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz nicht einmal in der nur auf das Zwischenvolumen bezüglichen Form benutzt, geschweige denn die auch dem Einfluss der Temperatur und wie oben angeführt, auch der Spannung Rechnung tragenden und erst von mir abgeleiteten Spannungsformeln berücksichtigt haben. Da dadurch die Grundlage der bisherigen Thermometrie einen erheblichen Stoss erhalten hat, so sind die hier gefundenen Unterschiede erklärlich. Betreffs des näheren Sachverhalts muss ich auf meine diesbezügliche Arbeit in der Elektrochemischen Zeitschrift, Heft 10, Jahrg. VI »Allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe« verweisen. Ich will zum Schluss beispielsweise nur noch anführen, dass Dewar die Dampfdichte der Luft beim Siedepunkt nach dem alten Gesetz gleich der dreifachen bei gewöhnlicher Temperatur findet; in Wirklichkeit ist dieser Wert nicht richtig, derselbe steht durchaus nicht mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung, während dies bei der von mir gefundenen Formel thatsächlich der Fall ist. Aus der von mir in Heft 10 der Elektrochemischen Zeitschrift abgeleiteten Formel

$$v + -x = (v^0 - x)(1+\alpha)^{T+\ \ T_0},$$

in welcher $\log \alpha = 0{,}00111$ ist, folgt, dass die Dichtigkeit der Luft beim Siedepunkt gleich 1,7 der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist, während Dr. Behn durch seine in Wiedemann's Annalen veröffentlichten Versuche die Luftdichtigkeit beim Siedepunkt etwa gleich 1,7 — 1,8 gefunden hat. Die Dewar'sche Angabe ist also theoretisch und experimentell nicht haltbar. Noch auf weitere Punkte einzugehen, welche die Unsicherheit der Dewar'schen Resultate bedingen, ist jetzt noch nicht angebracht, da verlässliche Beobachtungen fehlen. Es sei hier nur erwähnt, dass auch die Widerstandsänderung der Leiter mit abnehmender Temperatur nach einer dem von mir gefundenen Spannungsgesetz ganz gleichen Formel erfolgt. Wodurch übrigens der scheinbar nach Null als Grenze abnehmende Widerstand bei niedrigen Temperaturen über den theoretischen Grenzwert von rund $\frac{1}{2{,}3}$ hinaus verkleinert wird, beruht auf einer ganz anderen Wirkung der Abkühlung und soll später beantwortet werden.

Hier sei nochmals betont, dass nach den Versuchen von Amagat (Annales de Chimie et de Physique, V. Serie, T. 22, p. 366 und 367) für Wasserstoff bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck die auf das Zwischenvolumen bezogene Spannungsformel von Mariotte nicht, wie Döhring behauptet, $p(v-x) = p_o(v_o - x)$ sondern $(v-x) = (v_a - x)(1+\alpha)\, p_o$ lauten muss. Die theoretische Spannungsformel, welche bei der Ableitung der Grundformel des Wasserstoff- und Luftthermometers von Pernet bezw. von Cheppuis benutzt worden, stimmt demnach mit den Beobachtungen nicht überein. Es ist daher wirklich zeitgemäss und dringend erforderlich, dass die Grundlagen der Thermometrie durch Versuche, wie sie seit einigen Jahren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Schaffung genauer Thermometer für die tiefsten bis zu den höchsten Temperaturen angestellt worden, von neuem und unanfechtbar sicher gestellt werden, wobei die von mir in den vorstehenden Entwickelungen abgeleiteten theoretischen und durch Versuche bestätigten Formeln wohl Berücksichtigung verdienen dürften. Dass das von mir oben abgeleitete Ausdehnungsgesetz $v_t - x = (v_0 - x)(1+\alpha)^t$ thatsächlich mit den genauen Versuchen, welche in der Reichsanstalt angestellt worden sind, sich deckt, geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, in welcher ich die von F. Kohlrausch gefundenen und in den Annalen der Physik und Chemie veröffentlichten Werte für das Volumen des von Kohlrausch für tiefgradige Thermometer benutzten Petroläthers mit den nach meiner Formel berechneten Zahlen verglichen habe.

No. 2. $v_0 = 690$ cmm, $v_0/q = 370$;
Länge v. o bis 188,8° = 75,332 mm (beob.)
u. = 74,54 mm ber.
$x = 0{,}47$, $1 - x = 0{,}53$; $\log(1+\alpha) = 0{,}0011$.

Temperatur.	v_t beob. Kohlrausch.	v_t ber. Mewes.	Differenz.	
— 188,8	0,7964	0,79855	+ 0,00215	
— 79,0	0,9069	0,9029	— 0,00400	0,44 %
— 49,7	0,9396	0,9373	+ 0,00229	
0,0	1,0000	1,0000	0,00000	
+ 22,7	1,0319	1,03127	— 0,00063	
+ 26,0	1,0365	1,03608	— 0,00042	
+ 30,4	1,0439	1,04242	— 0,00148	

No. 3.
$v_0 = 976$ cmm, $v_0/q = 830$; $x = 0{,}45898$;
$1 - x = 0{,}54102$ $\log(1+\alpha) = 0{,}0011$.

— 187,7	0,7969	0,79436	— 0,0025
— 79,9	0,9054	0,90088	— 0,0045
— 47,7	0,9395	0,93843	+ 0,0011
0,0	1,0000	1,00000	0,0000
+ 22,7	1,0326	1,03202	— 0,0006
+ 26,0	1,0379	1,03683	— 0,00107
+ 30,9	1,0451	1,04404	— 0,00106

$x = 0{,}47117$; $1 - x = 0{,}52883$.

— 187,7	0,7983	0,7999	+ 0,0016
— 79,9	0,9065	0,9031	— 0,0034
— 49,7	0,9396	0,9374	— 0,0022
0,0	1,0000	1,0000	0,0000
+ 22,7	1,0322	1,0313	— 0,0009
+ 26,0	1,0372	1,0360	— 0,0012

Die beiden ersten Zahlenreihen sind aus der wichtigen Arbeit von F. Kohlrausch »Ueber ein Thermometer fur sehr tiefe Temperaturen und über die Wärmeausdehnung des Petroläthers« (Wied. Ann. N. F. Bd. 60, 1897) entnommen.

ELEKTROLYTISCHE WASSERZERSETZUNG. SYSTEM SCHOOP.

Wir sind heute in der Lage, unseren Lesern das photographische Bild einer bestehenden elektrischen Wasserzersetzungsanlage kleineren Umfanges vor Augen zu führen. Anlagen für die elektrische Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff bestehen auf dem Kontinente unseres Wissens nur drei bis vier[1]), und was über dieselben in der technischen Litteratur bekannt geworden ist, ist ausserordentlich wenig, da die betreffenden Verfahren zumeist als Fabrikationsgeheimnisse gehalten werden; es ist somit schwer zu entscheiden, inwiefern die zur Zeit bestehenden Anlagen anderer Systeme zur Zufriedenheit ihrer Besitzer arbeiten und rationell betrieben werden können.

Der Elektrolyseur, System Schoop, ein Wasserzersetzungsapparat, welchen umstehende Figur veranschaulicht, unterscheidet

[1]) System Garuti, Hanau; Sté Oxhydrique in Bruxelles; Sauerstofffabrik Berlin G. m. b. H. vormals Dr. Elkan.

sich von ähnlichen Apparaten hauptsächlich dadurch, dass jegliche Diaphragmen fehlen und hierdurch die grösstmögliche Betriebssicherheit, sowie chemische Reinheit der Produkte, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff, gewährleistet wird. Tritt nämlich in Folge der Verwendung von Diaphragmen eine (wenn auch noch so geringe) Diffusion der Gase ein, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass ein mehr oder weniger reines Knallgasgemisch entstanden ist. Der Druck, unter dem die Gase, getrennt oder gemischt, ausströmen, beträgt im Mittel 1 m Wassersäule, kann jedoch in gewissen Grenzen höher oder niedriger gewählt werden. Vor dem Eintritte in den Gasometer durchstreichen die Gase Waschflaschen mit Kalkmilch, wodurch die etwa mitgerissene Säure neutralisiert, bezw. unschädlich gemacht wird; um die Gase in möglichst trockenem Zustande entweichen zu lassen, wurden früher an den einzelnen Ausmündungsröhrchen kugelförmige mit Glaswolle zu beschickende Ausweitungen vorgesehen, wodurch mitgerissene Säuretröpfchen zurückgehalten wurden.

Jeder einzelne Apparat ist mit einem Säurestandmesser versehen (auf der Figur deutlich sichtbar); man kann sich auch

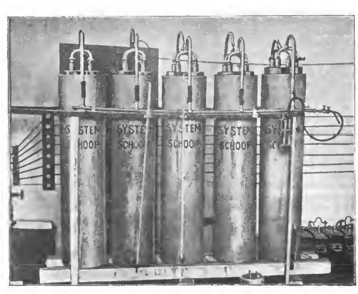


Fig. 74. Anlage zur elektrolytischen Wasserzersetzung.

einer automatischen Alarmvorrichtung bedienen, welche, im Falle die Gase aus den Entwicklern unmittelbar an ihren Bestimmungsort und nicht in die Gasometer geleitet werden, in unmittelbarer Nähe der Apparate anzubringen ist.

Eine Reinigung bezw. Auseinandernehmen des Apparates, hat, selbst nach mehrmonatlichem Betriebe, nicht stattzufinden, da einerseits, wie erwähnt, Diaphragmen nicht vorhanden, andererseits die Elektroden einer Abnutzung während der Arbeit nicht unterworfen sind; mit Ausnahme des Nachfüllens von destilliertem Wasser, bedürfen die Apparate keiner Bedienung oder Aufsicht.

Leistung: Die Apparate liefern für die zugeführte elektrische PS und Stunde 68 Liter Wasserstoff und 136 Liter Sauerstoff und zersetzen 108,5 gr Wasser.

Da beide Elektroden der Apparate aus Hart- bezw. Weichblei bestehen, tritt eine gegen-elektromotorische Kraft auf, welche für einen Kessel je nach der Höhe der Stromstärke zwischen 2,5 und 3 Volt variiert; die Apparate sind somit im gewissen Sinne Planté-Akkumulatoren, allerdings von geringer Kapazität. Durch diesen Umstand wird der Nutzeffekt der Anordnung etwas heruntergedrückt, wogegen hervorgehoben werden muss, dass die Anschaffungskosten um ein

erhebliches kleiner ausfallen, wenn die Elektroden und Elektrodenbehälter, anstatt aus Eisen- oder Stahlblech (mit Kalilauge als Elektrolyt), aus Bleiblech angefertigt werden.

Anwendung: Sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff finden dort Anwendung, wo es sich um die Erzeugung hoher Temperaturen zum Schmelzen von Platin und anderen schwer schmelzbaren Metallen und Legierungen handelt; sodann zur Herstellung von Drummond'schem Kalklicht; zum Hart- und Weichlöten, namentlich Bleiblech in Cellulose- und Schwefelsäurefabriken; in vielen Bergwerksbetrieben, wo den Leuten während der Arbeit Sauerstoff zugepumpt wird; zum autogenen Verbleien von Kupfer, Eisen und anderen Metallen, in der Uhrmacherei und Bijouterie.

Der Sauerstoff allein kommt auch für viele Zwecke der chemischen Industrie, in der Metallurgie, in Laboratorien und in der Medizin in Verwendung.

Der Wasserstoff, wie er von den meisten Akkumulatoren- und chemischen Fabriken zum Löten von Hart- oder Weichblei in Benutzung ist, wird auf chemische Weise hergestellt; indessen ist die Hitze der reinen Wasserstoffflamme nicht genügend, um bequem und rasch löten zu konnen, weshalb der Wasserstoff nach Art der Knallgasgebläse mit atmosphärischer Luft gemischt wird, unmittelbar bevor derselbe aus dem Lötrobr tritt. Es ist wohl richtig, dass der genannte Vorgang zur Erzielung starker örtlicher Erhitzung ausreicht, aber auf keinen Fall ist derselbe wirtschaftlich zu nennen, da das entzündete Gemiscb kein reines Knallgas sein kann, vielmehr circa 80 % der eingeleiteten Luft [2]) zwecklos miterhitzt werden müssen.

Genaue Versuche haben ergeben, dass es möglich ist, eine Gasersparnis von 40 bis 50 % zu erzielen, wenn anstatt der atmosphärischen Luft reiner Sauerstoff mit dem Wasserstoff gemischt wird, wobei zugleich wegen der rascheren örtlichen Erwärmung das Arbeiten viel flotter vor sich gebt. Die Lötstellen zeigen gegenüber solchen mit Wasserstoff und Pressluft hergestellten einen viel höheren Glanz und eine bessere Verbindung.

Die enorme Hitze, welche die reine Knallgasflamme entwickelt, erlaubt Hartlötungen selbst an grossen Stücken in verbältnismassig kurzer Zeit auszuführen; das Verfahren ist insbesondere geeignet, an im Feuer hart gelöteten Gegenständen undichte Stellen nachzulöten, ohne den Gegenstand nochmals ganz ins Feuer bringen zu müssen, wobei eine Gefahr für das Auflöten anderer Stellen besteht, und giebt die Möglichkeit an die Hand, sonst schwer zugängliche Stellen zu erreichen.

Berücksichtigt man den Umstand, dass aus Zink und Schwefelsäure dargestellter Wasserstoff recht teuer im Preise zu stehen kommt (etwa Mk. 2,— für 1 m^3) und die schmierigen Handhabungen mit den betreffenden Entwicklern mit erheblichem Zeitverlust verbunden sind, und dass ferner durchschnittlich 30—40 % an Arbeitszeit und mindestens so viel an Gas gespart wird, so ergeben sich für die Verwendung von elektrolytisch erzeugten Gasen bedeutende Vorteile.

[2]) Bekanntlich enthält die atmosphärische Luft in 100 Teilen: 78,35 Teile Stickstoff, 20,77 Teile Sauerstoff und 0,88 Teile Wasserdampf und Kohlensäure.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.*

Mehr und mehr steigert sich der Einfluss der Elektrotchemie auf allen Gebieten, rastlos wird an dem Ausbau derselben gearbeitet, und jedes Jahr bringt die Fülle neuer wissenschaftlicher Thatsachen, neuer praktischer Anwendungen. An diesen Erfolgen hat wesentlichen Anteil das immer weitere Ausdehnung gewinnende Studium der Elektrochemie auf unseren Hochschulen, welches besonders durch die Neueinrichtung von elektrochemischen Laboratorien gefördert wird. Wie ausserordentlich zweckmässig heutzutage solche Laboratorien ausgestattet werden, zeigen die Veröffentlichungen von R. Lorenz: Ueber die Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium des eid-

genössischen Polytechnikums in Zurich[1]) und von K. Elbs: Ueber das physikalisch-chemische Laboratorium der grossherzoglich hessischen Landesuniversität Giessen[2]). Die Anforderungen, die an den elektrochemischen Unterricht zu stellen sind, werden von F. Foerster: Ueber die Rolle der Elektrochemie im chemischen Hochschulunterricht[3]) und von R. Lorenz in einem Vortrage: Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers, auf der 7. Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft[4]) genau präcisiert. Dass die Elektrochemie heutzutage schon ein wichtiger Faktor im Kulturleben geworden ist, zeigen auch die Verhandlungen darüber auf dem 4. internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Paris[5]) und die Erfolge derselben auf der Pariser Weltausstellung, über die auf dem Elektrochemikertag in Zürich Quinke[6]) und in besonders ausführlicher Weise W. Borchers in seiner Abhandlung: Ueber die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Pariser Weltausstellung in Zts. f. E. VII 37, 45, 69, 77, 85, 93, 101, 125, 149, 189, 229 referierte. Erwähnt sei, dass letztere Abhandlung auch in Buchform erscheint.

Dem Wunsch, allgemein zu verwendende Bezeichnungen auch in der Elektrochemie einzuführen, trägt ein Vorschlag von M. Hollard[7]) Rechnung.

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Von besonderer Wichtigkeit für die theoretischen Verhältnisse und Erforschung der chemischen Eigenschaften, Zusammensetzung etc. der Elektrolyte ist die Bestimmung der Leitfähigkeit, und die Vervollkommnung der bekannten Methoden derselben wird von allen Seiten angestrebt. So beschreibt J. L. R. Morgan[8]) drei Neuerungen zu der Kohlrausch'schen Methode fur Leitfähigkeitsmessungen, welche den Unterbrecher, die Bestimmung schlecht leitender Flüssigkeiten und die Art und Weise der Ablesung auf dem Brückendraht betreffen.

Die Leitfähigkeit und die Dissociation einiger Elektrolyte behandelt eine von W. Foster jun.[9]) veröffentlichte Arbeit, in welcher die spezifische und äquivalente Leitfähigkeit einer Reihe von Salzen und Säuren, sowie deren Temperaturkoeffizient zwischen 18 und 26° und die Dissociationsgrade mitgeteilt werden. Durch die Messung der Leitfähigkeit natriumsubstituierter Nitroparaffine hat O. Sulc[10]) festgestellt, dass dieselben gute Elektrolyte sind. Die Beziehungen zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der innern Reibung von Salzlösungen hat P. Massoulier Compt. rendus 130, 773 geprüft. F. Goldschmidt[11]) hat durch die Messung der Leitfähigkeit von wässerigen Ammoniaklösungen festgestellt, dass nur bei grösserer Verdünnung das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gilt, während bei höherer Konzentration die Werte rasch abnehmen. Bemerkenswerte Verschiedenheiten gegenüber wässerigen Lösungen zeigen, wie A. T. Lincolm[12]) gefunden hat, Elektrolyte in nicht wässerigen Lösungsmitteln. Zwar steigt im allgemeinen mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit, doch findet dies meist nur bis zu einem Maximum statt, um dann wieder geringer zu werden. Eine Extrapolation der Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnung ist nicht möglich, auch sind weder das Ostwald'sche noch das Rudolphi'sche Verdünnungsgesetz verwendbar, weil meist die molekulare Leitfähigkeit bei höherer Verdünnung sinkt. Die Nernst'sche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociierender Kraft des Lösungsmittels besteht zwar im allgemeinen, aber nicht immer übt die Polymerisation einen Einfluss aus.

Bekanntlich ist das flüssige Ammoniak ein wichtiges dissociierendes Lösungsmittel, über dessen Eigenschaften neuerdings wichtige Arbeiten veröffentlicht wurden. H. M. Goodwin[13]) hat die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks bestimmt. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante ergaben dieselbe viel niedriger als die des Wassers (22 bei —34°, gegen 52), was im Widerspruch mit der von Nernst gefundenen Beziehung steht. Die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks hat Goodwin zu $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ und den Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zu $0{,}011 \cdot 10^{-4}$ zwischen —30 und —12° gefunden. Wichtig ist die Beobachtung, dass wie bei Wasser die molekulare Leitfähigkeit von in Ammoniak gelösten Salzen mit der Verdünnung steigt.

Während nun aber Goodwin für seine Messungen das gewöhnliche Handelsammoniak

[1]) Zts. f. E. VI. 357.
[2]) Zts. f. E. VI. 525.
[3]) Zts. f. E. VI. 453.
[4]) Zts. f. E. VII. 201.
[5]) Diese Zeitschr. VII. 159, 179.
[6]) Zts. f. E. VII. 222.
[7]) Zts. f. E. VII. 139.
[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 1 u. 26.
[9]) Phys. Review 8, 258.
[10]) Zts. f. phys. Chem. 32, 625.
[11]) Phys. Zts. 1, 287.
[12]) Journ. phys. Chem. 3, 457.
[13]) Phys. Review 8, 38.

benutzte, stellte sich C. Frenzel[14]) ganz reines Ammoniak her. Dabei ergab sich nun in erster Linie, dass die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks wesentlich kleiner ist als oben angegeben, während der Temperaturkoeffizient grösser ist. Bei Zumischung von Wasser erhöht sich die Leitfähigkeit des Ammoniaks nicht besonders. Frenzel hat auch die anodische Polarisation bei der Zersetzung von Ammoniak durch den elektrischen Strom gemessen und drei Knickpunkte gefunden, welche beweisen, dass das Ammoniak als schwache dreibasische Säure anzusehen ist. Durch Messung der kathodischen Polarisation liess sich feststellen, dass die Wasserstoffentwicklung aus Ammoniak eine primäre ist. Bezüglich eines weiteren Lösungsmittels, des Wasserstoffsuperoxyds, konnte H. T. Calvert[15]) konstatieren, dass sich aus der Messung der Dielektrizitätskonstante einer wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösung eine solche von 92,8 des reinen Wasserstoffsuperoxyds berechnet, so dass im Einklang mit der Voraussage Brühl's das Wasserstoffsuperoxyd, welches nach demselben keine Hydroxylgruppen enthält, wegen seiner disponiblen Valenzen eine abnorm hohe Dielektrizitätskonstante besitzt.

Die starken Elektrolyte fügten sich bisher nicht in das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. H. Jahn[16]) glaubt, dass die Wanderungsgeschwindigkeit bei sehr starker Dissociation beeinflusst wird, er bestimmt deshalb aus zwei unabhängigen Messungen die Beweglichkeit der Ionen und findet, dass bei Berücksichtigung dieser das Ostwald'sche Gesetz auch für die starken Elektrolyte gilt.

Die Verwertung der Folgerungen aus der Dissociationstheorie bezüglich der Leitfähigkeit gemischter Lösungen oder der Elektrolyse solcher sowie zu andern physikalischen Konstanten ist in ausgedehntem Masse geschehen; J. G. Mac Gregor[17]) hat unter Verwendung der Dissociationstheorie Formeln für die elektrolytischen Vorgänge wässeriger Lösungen, welche zwei Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten, aufgestellt und die Giltigkeit derselben durch Versuche bewiesen. Eine weitere Arbeit von J. G. Mae Gregor[18]) handelt über die Berechnung der Dissociation komplexer Lösung gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem. Die Veröffentlichung von E. H. Archibald: Beziehung der Oberflächenspannung und desspezifischen Gewichtes einiger Lösungen in Wasser zu ihrer Ionisation beweist, dass es mit Hilfe der Dissociationstheorie gelingt, die Oberflächenspannung um das spezifische Gewicht der Mischungen von Kalium- und Natriumsulfatlösungen bei Konzentrationen von 0,05—0,4 Grammmolekülen pro Liter unterhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers zu berechnen. Ebenso gelingt dies bezüglich des spezifischen Gewichtes bei Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumchlorid. Eine gleiche Arbeit ist die von I. Barnes[19]) über die Leitfähigkeit, das spezifische Gewicht und die Oberflächenspannung wässeriger Lösung, die Kaliumsulfat und Kaliumchlorid enthalten. Eine weitere Veröffentlichung desselben Autors handelt über das Verhältnis der Viscosität von Mischungen verschiedener Salzlösungen zu ihrem Ionisationszustand.[20])

Die Dissociations-Konstanten sehr schwacher Säuren haben James Walter und W. Cormack[21]) mit Hilfe eines besonderen Apparates bestimmt.

Aus Versuchen über die Leitfähigkeit der Oxyde bei hohen Temperaturen schliesst I. Sohlmann[22]), dass die Leitfähigkeit eine periodische Funktion der Atomgewichte der betreffenden Elemente ist. A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson[23]) halten es für sehr wahrscheinlich, dass die elektrische Leitung von Salzen in der Flamme eine elektrolytische, durch Ionen verursachte ist.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze scheint in vielen Fällen und unter bestimmten Umständen das Faraday'sche Gesetz zu versagen. A. Helfenstein[24]) hat nun quantitative Versuche angestellt, bei denen die Ausbeute an Metall bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde, um so die Ursache der Abweichungen, welche in dem bei diesen Temperaturen schon beträchtlichen Dampfdruck des Metalles liegt, festzustellen. Dass das Faraday'sche Gesetz auch für nichtwässerige Lösungen gilt, hat L. Kahlenberg[25]) durch die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus solchen Lösungen nachgewiesen. Versuche über das elektrochemische Aequivalent des Kupfers und Silbers haben Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod[26]) an-

[14]) Zts. f. E. VI, 477.
[15]) Ann. d. Phys. Wied. Ann. (4) 1, 483.
[16]) Zts. f. phys. Ch. 33, 545.
[17]) Diese Zeitschr. VI, 209, VII, 26.
[18]) Diese Zeitschr. VII, 104.

[19]) Diese Zeitschr. VII, 75.
[20]) Diese Zeitschr. VII, 134.
[21]) Proceed. Chem. Soc. 15, 208.
[22]) Elektrot. Zts. 26, 675.
[23]) Zts. f. phys. Ch. 32, 303.
[24]) Zts. anorg. Chem. 23, 255.
[25]) Journ. phys. Chem. 4, 349.
[26]) Zts. f. phys. Chem. 32, 321.

gestellt. W. Dittenberger und R. Diete[37]) haben die Ueberführungszahlen der von Hittorf und Salkowski schon gemessenen Säure H_2PtCl_4O bestimmt und gefunden, dass dieselbe mit denen der Platinchlorwasserstoffsäure in Einklang sind. Bei Zinnchlorid stellte sich heraus, dass das Zinn zur Kathode wandert. Das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs hat H. C. Phase[38]) durch elektrolytische Auflösung von Kohleanoden in Kalilauge zu 3,6 in naher Uebereinstimmung mit Coehn gefunden.

E. Müller beschreibt[39]) eine Vorrichtung zur Veranschaulichung der Wanderung und Ausscheidung der Ionen, einen ähnlichen Apparat hat auch F. Kohlrausch[40]) angegeben.

[37]) Wied. Ann. 68, 833.
[38]) Journ. phys. Chem. 4, 38.
[39]) Zts. f. E. VI. 589.
[40]) Zts. f. phys. Ch. 34, 559.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Starke Metallniederschläge in kurzer Zeit. (Nickel-Schnell-Plastik.) W. Pfanhauser. (Metallarb. 1900. 25. 310.)

Das Bestreben, in kurzer Zeit starke Nickelniederschläge zu erreichen, hat sich in unserer Elektroplattier-Industrie rasch Eingang verschafft, und der in letzter Zeit vom Verf. ausgearbeiteten und veröffentlichen Methode der Erzeugung von Kupfer-Galvanos in kurzer Zeit, reiht sich jetzt ein Verfahren an, dem er den Namen »Nickel-Schnell-Plastik« giebt.

Es war schon lange angestrebt, ein brauchbares Nickel-Plastik-Bad zusammenzustellen, um dem langgehegten Wunsch nach einem brauchbaren Nickel-Plastik-Bad nachzukommen. Jedermann, der mit Nickelbädern gearbeitet hat, weiss aus Erfahrung, dass es äusserst schwierig ist, Nickelniederschläge in der Stärke von Bruchteilen eines Millimeters darzustellen, ohne dass sich die Nickelschichte abblättert, aufrollt, oder wie der Praktiker zu sagen pflegt, »aufsteigt«. Wir haben nach eingehenden Versuchen eine Lösung gefunden, welche koharente Nickelniederschläge von beliebiger Stärke zu erzeugen gestattet. Die hierfür bestgeeignete Stromdichte betrug 0,3 bis 0,4 Ampère pro Quadrat-Decimeter Warenfläche, also eine ziemlich normale Grosse, die es begreiflich erscheinen lässt, dass zur Erzielung eines Niederschlages von 1 mm Stärke 258 bis 194 Stunden benötigt wurden.

In der letzten Zeit ist es uns auf Grundlage der modernen elektro-chemischen Theorien und nach vielen Versuchen gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, mit welchem ganz bedeutend rascher als bisher gearbeitet werden kann, so zwar, dass eine Nickelschichte von 1 mm Stärke in 8—9 Stunden zu erzeugen ist.

Der praktische Wert dieser Neuerung in der Elektroplattierung ist ganz unabsehbar; vor allem wird sich dieses Verfahren in Druckereien einbürgern, in denen man die Kupfer-Druckplatten oder Clichés vernickelt, um ihnen grössere Haltbarkeit zu verleihen. Besonders aber wird sie sich in den Schriftgiessereien nutzbar machen, wo die Formen zum Letternguss erzeugt werden! Bisher wurden diese Formen aus dem leicht verzundernden Kupfer galvanoplastisch erzeugt und erst in neuerer Zeit auf unsere Anregung auch aus Nickel, jedoch blieb trotz der eminenten Vorteile, welche Nickelformen infolge ihrer grosseren Feuerbeständigkeit und Härte gegen Kupferformen darbieten, die Nickelplastik im Hintergrund, lediglich der langen Arbeitsdauer wegen, die zur Herstellung des galvanischen Nickelniederschlages erforderlich war.

Jetzt, da diese einzige und wichtigste Schwierigkeit überwunden ist, wird die Nickelplastik ein ganz bedeutendes Feld in der Industrie erobern, nicht nur auf dem Gebiete der Nachbildungs-Präge- und Druck-Galvanoplastik, sondern auch in der Vernickelung von Metalltabrikaten. Man kann jetzt thatsächlich in 2—3 Minuten einen ebenso haltbaren und festhaftenden Nickelniederschlag auf Gebrauchsgegenstände erzielen, wozu man bisher mehrerer Stunden Zeit bedurfte, ein Vorteil, dessen Bedeutung jedermann einleuchten wird, wenn man berücksichtigt, dass dadurch nicht blos Zeit an Arbeit, sondern auch Raum für die Elektroplattierungs-Anlage gespart wird, da man mit einer bedeutend geringeren Bäderanzahl arbeiten kann, als mit gewöhnlichen Nickelbädern. Das auf diese Art niedergeschlagene Nickel ist ausserst homogen und hart, dabei sehr gut bearbeitungsfähig, nicht spröde, sondern elastisch, besitzt also Eigenschaften, wie sie durch kein anderes Verfahren erreichbar sind. Es ist leicht, Nickelbleche beliebiger Stärke, ebenso nickelplattierte Bleche darzustellen, wie es bis jetzt nur auf feurigem Wege durch Schweissen möglich war. Man wird Kupfer-, Eisen-, Messingbleche mit beliebig starken Nickelschichten elektrolytisch plattieren und diese zu feuerfesten Gebrauchsgegenständen wie zu Kochgeschirren, Oefen und so weiter verwenden können, denn es sind auch nur ganz geringe Schleif- und Polierkosten notig, um den so plattierten Blechen und Objekten Glanz zu verleihen, da das ausgeschiedene Nickel schon an und für sich ziemlich

glatt und glänzend ist, zur Knospenbildung, wie wir diese in der Kupfergalvanoplastik gewohnt sind und dort nur mit besonderen Kunstgriffen zu vermeiden vermögen, absolut nicht neigt, wenn die Anlage nach unserer Angabe ausgeführt wird.

Als Stromquelle dienen lediglich Gleichstrommaschinen, zum Unterschiede von den in Amerika mehrfach angestellten Versuchen mit kombinierten Gleich- und Wechselstrom-Anlagen behufs Erzielung stärkerer, nicht aufrollender Nickelschichten. Das Verfahren ist also leicht kontrollierbar, die Arbeit selbst sehr leicht regulierbar; natürlich ist die erforderliche stromliefernde Dynamomaschine entsprechend der anzuwendenden Stromdichten bis über 10 Ampère pro Quadrat-Decimeter Warenfläche mit höherer Stromleistung zu bauen und sind auch die Kraftkosten für diese raschere Arbeit höher, was aber durch die gesteigerte Leistungsfähigkeit und geringen Kosten für Zins und Arbeitslohn mehrfach gedeckt wird.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Sammelelektrode mit Masseträger aus Isolierstoff. — William Moor Mc Dongall in East Orange, New Jersey, V. St. A. — D. R. P. 110929.

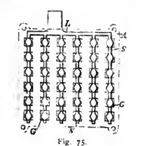


Fig. 75.

Der gitterförmige, aus nicht leitendem Stoff hergestellte Masseträger *A* ist von senkrechten Kanälen durchzogen, in welche die senkrechten Stege *S* des Stromleiters *L* eingeführt werden. Die in den Gitteröffnungen *G* liegenden Teile der Stege sind breitgedrückt, um den Leiter *L* in dem Gitter *A* festzulegen und gleichzeitig seine Oberfläche zu vergrössern. In die Gitteröffnungen *G* wird die wirksame Masse eingestrichen.

Apparat zur Elektrolyse von Wasser. — Oskar Schmidt in Zürich — D. R. P. 111131.

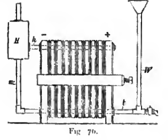


Fig. 76.

Der Apparat, welcher zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff dienen soll, ist nach Art einer Filterpresse gebaut. Er hat den Zweck, das von den Gasströmen mitgerissene Wasser in die betreffenden Elektrodenräume zurückzuführen, um so einerseits eine Ersparnis an dem Elektrolyten herbeizuführen, andererseits einen Verlust an Gas zu vermeiden.

Dies wird dadurch erreicht, dass jeder der beiden Gasauslässe *h o* (*o* durch *h* verdeckt) je in einen Gasabscheider *H* mündet, welcher durch geeignete Rohrverbindungen *w t* mit dem die Zellen mit Wasser versorgenden Kanal *W'* kommuniziert. Der Zufluss des Wassers wird dabei so geregelt, dass die Gasabscheider bis über die Einmündung der Gasrohre mit Wasser gefüllt sind. Die in die Gasabscheider unter Mitreissen von Wasser eintretenden Gase trennen sich hier von diesem, während das Wasser durch Fallrohr *W'* in den Kanal *w t* tritt.

Sammelelektrode aus übereinander liegenden Blechstreifen. — Sächsische Akkumulatoren-Werke, Aktiengesellschaft in Dresden. — D. R. P. 111264.

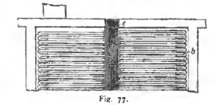


Fig. 77.

Die Elektrode ist aus einzelnen Bleistreifen *b*, die an dem einen Ende umgebogen sind, so aufgebaut, dass die geraden Enden der Bleistreifen sich in der Mitte überlappen. Mit dem Elektrodenrahmen werden die Streifen durch eine Lotnaht *e* verbunden. Letztere befindet sich entweder in der Mitte oder an jeder Seite des Rahmens. Im ersteren Falle sind die Streifen an den Rahmenseiten, im letzteren Falle in der Rahmenmitte frei beweglich und stützen sich gegenseitig. Die Umbördelung an dem einen bezw. die Ueberlappung an dem anderen Ende halten an den freien Enden der Streifen den parallelen Abstand derselben unter einander aufrecht.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Thompson, Silvanus P. **Michael Faradays Leben und Wirken.** Autorisierte Uebersetzung von Agathe Schütte und Dr. Heinrich Danneel. Mit einem Porträt und 22 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a. S. 1900. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. Preis M. 9.—.

Das Leben und Wirken des grossen Altmeisters der Elektrotechnik kennen zu lernen, muss nicht nur auf jeden Elektriker, sondern auf jeden Gebildeten überhaupt einen grossen Reiz ausüben, besonders dann, wenn die Beschreibung desselben aus einer in jeder Hinsicht so berufenen Feder stammt, wie die des Verfassers es ist. Mit grossem Fleisse hat der letztere die auf Faraday Bezug habende Litteratur studiert und zusammengetragen und die Früchte seiner Studien in vorliegendem Werke niedergelegt. Dasselbe beschäftigt sich ebensowohl mit dem äusseren Lebensgange des grossen Forschers, wie mit einer ausführlichen Darstellung seiner wissenschaftlichen Arbeiten und seiner religiösen Ansichten, die ja bekanntlich auf die Gestaltung seines Lebensabends einen so entscheidenden Einfluss ausübten. Es ist mit Freuden zu begrüssen, dass die deutsche Ausgabe des Werkes in mustergiltiger Uebersetzung es auch den weitesten Kreisen ermöglicht, dem Inhalte des Buches näher zu treten und es ist nur zu wünschen, dass von dieser Gelegenheit auch der weiteste Gebrauch gemacht werde.

Kahlbaum, Georg W. A. Friedrich Wöhler, Ein Jugendbildnis in Briefen an Hermann von Meyer. Herausgegeben und mit Anmerkungen versehen. Leipzig 1900. Verlag von Johann Ambrosius, Barth. Preis M. 2·40, gebd. M. 3,40.

Diese Briefe, welche dem Zeitraum der Jahre 1818 bis 1824 entnommen sind, wird Jedermann mit grosser Befriedigung lesen. Sie gewähren ein anschauliches Bild der Ideen und der Arbeiten des jugendfrischen Wöhler; von frohem Humor und Schalkhaftigkeit durchweht, machen sie uns mit vielen Umständen aus Wöhlers Jugendjahren bekannt, die uns ein charakteristisches Bild des grossen Chemikers darbieten. Besonders wertvoll sind die vom Herausgeber mit grossem Fleisse gegebenen Anmerkungen und Erläuterungen, die das Verständnis mancher Stellen wesentlich erleichtern.

GESCHÄFTLICHES.

Wir machen unsere Leser auf den Katalog der **Maschinenfabrik E. Franke & Co. in Berlin NW., Schiffbauerdamm 33,** aufmerksam. Die Firma hat es sich seit Jahren zur Aufgabe gemacht, Formen und Giessmaschinen-Apparate zur Herstellung von Elektrodenträgern aller Art herzustellen und zwar sowohl für eigene als auch gegebene Konstruktionen. Um den Interessenten einen Ueberblick über verschiedenartige Konstruktionen zu bieten, ist in dem Kataloge eine Anzahl von Abbildungen der verschiedenartigen Elektroden resp. Träger zusammengestellt, welche auf von der Firma E. Franke & Co. ausgeführten Formen resp. Giessmaschinen hergestellt werden und in den bedeutendsten Akkumulatoren-Werken im Betrieb sind. Die der Uebersicht halber in Gruppen eingeteilten Konstruktionen umfassen A) Plantéplatten, B) Gitterplatten in Formen mit ineinandergreifenden Stempeln hergestellt, ohne besondere Bewegungsvorrichtung der Stempel, C) Gitter in Hartbleiausführung mit eingegossenem Weichbleikern, D) Gitterplatten, gegossen in Formen mit zurückziehbaren Stempeln in schräger, vertikaler, horizontaler, dachförmiger oder sonstiger Anordnung, E) Gitter in Formen gegossen mit aufeinanderliegenden Stempeln, F) Rahmen bezw. Masseplatten, G) Ansichten von Apparaten zum Bleilöten und Giessen, H) Ansichten von Giessformen resp. Maschinen.

Aus verschiedenen, direkt und indirekt ergangenen Anfragen hat die unterzeichnete Firma erfahren müssen, dass sie noch mehrfach mit der in Konkurs geratenen Firma J. C. Hauptmann & Co. in Stötteritz in Verwechslung gebracht wird. Um ferneren Irrtümern vorzubeugen, gestatte ich mir, Ihnen die ergebene Mitteilung zu machen, dass ich aus erwähnter Firma bereits im Jahre 1894 ausgeschieden bin und mein Austritt auch handelsgerichtlich eingetragen ist. Mein neues Unternehmen besteht seit Januar 1895, unter der handelsgerichtlich eingetragenen Firma **J. Carl Hauptmann,** Elektrotechnische Fabrik, Leipzig, Eilenstrasse 12.

In Gruppe IV, Klasse 19 der Pariser Weltausstellung zeigte die Firma **Heinrich Lanz in Mannheim** eine schwere Compoundlokomobile, die 10000ste Locomobile, die in ihren Werkstätten gebaut wurde. Die Maschine gewährte durch ihre imposante Grösse und die in allen Details zu Tage tretende Gediegenheit der Ausführung und der Bauart einen Anblick, der das Herz eines jeden Ingenieurs und Sachkundigen erfreuen musste.

Leider ist es bei dem uns zur Verfügung stehenden knappen Raum nicht möglich, auf die technischen Einzelheiten der Ausstellungsmaschine näher einzugehen, wir möchten jedoch nicht unterlassen, unseren Lesern durch nachstehende Zahlen ein Bild von der gigantischen Bauart der Maschine zu geben: Die Lokomobile ist 5,5 m hoch, 8,4 m lang und wiegt ca. 65000 kg. Die starken Schwungräder messen im Durchmesser 3200 mm und wiegen jedes für sich ca. 4700 kg. Der Zylinderkasten ohne Zubehörteile hat das respektable Gewicht von 6000 kg. Die Normalleistung beträgt 250 effektive Pferdekräfte, die Maximalleistung 460 Pferdekräfte.

Die Maschine ist eine sogenannte Halblokomobile, die bekanntlich heute in gewerblichen und industriellen Betrieben als motorische Kraft in ausgedehntem Masse verwendet wird. Sie arbeitet, wie schon angedeutet, nach dem Compoundsystem, ferner mit Einspritzkondensation und ist mit einer grösseren Anzahl Neuerungen ausgestattet, die eine Vervollkommnung in technischer Hinsicht bezwecken. So ist das Ausstellungsobjekt in seiner vortrefflichen Ausstattung, die allen Erfordernissen des modernen Fabrikbetriebes in wahrhaft verschwenderischer Weise gerecht wird, in hervorragendem Masse geeignet, das Ansehen der heimischen Maschinenindustrie unter den fremden Nationen zu vermehren und ihnen Achtung vor dem »Made in Germany« einzuflössen. Unsere Industrie bedarf solcher Akklamation, um den mehr und mehr sich zuspitzenden Konkurrenzkampf auf dem Weltmarkte siegreich führen zu können. — An dem allgemeinen Wettbewerb nahm die Firma Heinrich Lanz nicht teil, da deren Chef, Herr Geh. Kommerzienrat Lanz, als Vizepräsident des Preisgerichts in Klasse 19 (Dampfmaschinen, Lokomobilen, Kessel) zu fungieren die Ehre hatte.

Heinrich Lanz beschäftigt in seinen umfangreichen Betrieben ca. 3500 Arbeiter, und sind in den Werkstätten beständig über 900 Werkzeugmaschinen im Betriebe. Das Fabrikgelände in Mannheim, zum Teil noch unüberbaut, hat einen Flächeninhalt von ca. 400000 qm, und haben die darin befindlichen Normalspur-Schienen-

stränge eine Länge von 10 km, nicht eingerechnet die Anschlussgeleise zum Bahnhof. Der tägliche Verbrauch an Roheisen beträgt etwa 70000 kg. Die Lanz'sche Lokomobilfabrik ist mit einer jährlichen Produktion von 1500 Lokomobilen die grösste und leistungsfähigste in Deutschland.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich

Anmeldungen.

Kl. 21g. E. 6860. Erdelement als Blitzableiterprüfer. — Gustav Engisch, Madretsch, Schweiz.

Kl. 12g. Y. 159. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. Reginald John Yarnold, 44 Sternhold, Avenue, Streatham Hill, Surrey.

Kl. 40a. S. 13228. Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz- und Reduktionsraum. — Amédée Sebillot, Paris.

Kl. 12n. D. 10215. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Sandbergstr. 14.

Kl. 21f. A 6988. Einrichtung zum Betriebe von Nernstlampen. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. Sch. 15912. Einrichtung zur selbstthätigen Ausschaltung des Heizkörpers bei Glühlampen mit Leuchtkörpern aus zweiter Klasse. — Ernest Schattiner u. William Harmer, Norwich, England.

Kl. 21f. B. 25960. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leucht-, Heiz- und Widerstandskörper; Zus. z. Anm. B. 25488. — Wilh. Boehm, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 21g. V. 3915. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Voltohm, Elektrizitäts-Gesellschaft A.-G. München, Landwehrstrasse 32.

Kl. 12i. S. 13170. Vorrichtung zur Darstellung von Ozon. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21g. J. 5742. Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlichen elektrischen Erdstromes. Emil Jahr, Berlin, Stendalerstr. 18.

Kl. 21e. B. 25657. Feuersicherer isolierender Ueberzug aus schwer schmelzbaren Oxyden oder Salzen usw. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. A. 7114. Heizkörper für Nernstlampen. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. B. 26581. Verfahren zur Erleichterung des Stromüberganges zwischen unter Spannung stehenden Teilen eines Stromnetzes. — Dr. Fritz Blau u. Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« (Scharf & Co.), Wien.

Kl. 21g. A 7135. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 40a. Q. 386. Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustand — Ernest Quintaine, Argenteuil, Frankreich.

Ertellungen.

Kl. 12n. 115463. Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 12p. 115517. Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch ekektrolytische Reduktion. — Firma E. Merck, Darmstadt, Mühlstr. 33.

Kl. 21h. 115753. Galvanisches Element, Zus. z. Pat. 114740. — Dr. C. Kaiser, Heidelberg.

Kl. 40a. 115746. Aus Portlandcement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurig flüssige Elektrolyse. — J. D. Darling u. Ch. L. Harrison, Philadelphia.

Kl. 21h. 115953. Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden, Zus. z. Pat. 100776 — A. Tribelhorn, Zürich.

Kl. 21f. 116141. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Firma Carl Pieper, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21l. 116411. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chemique »Volta«, Genf.

Kl. 48a. 116319. Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium. — M. B. Ryan, London.

Kl. 12q. 116467. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Dr. W. Löb, Bonn, Kurfürstenstr. 60.

Kl. 21b. 116456. Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren, P. Marino, Brüssel.

Kl. 21b. 116469. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. — A. Ricks, Berlin, Hafenplatz 3.

Kl. 21b. 116470. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern, Zus. z. Pat. 116469. — A. Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21f. 116544. Verfahren zur Herstellung dauerhafter Leucht- und Heizkörperfassungen. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. 116627. Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernstschen Glühkörpers durch einen elektrischen Heizkörper. — Dr. O. Pilling, Arnstadt i. Th., Lohmühlenweg 26 oder 20.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 12h. 140588. Gefässartiges Diaphragma mit verkehrt dachförmigem den Strom durchlassenden Boden. — Dr. Karl Kellner, Wien.

Kl. 21a. 140596. Elektrisches Relais mit Graphit- oder Kohlekontakten. — Prof. Braun's Telegraphie G. m. b. H., Hamburg.

Kl. 21h. 140595. Elektrode aus gewelltem Metallblech für galvanische Elemente. — F. Walloch, Berlin, Köpenickerstr. 55.

Kl. 21f. 140635. Elektrischer Leuchtkörper aus künstlichen Blumen und Blättern. — Georg Ebert, Sebnitz i. S.

Kl. 12h. 141049. Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat mit in einiger Entfernung vom Boden angeordneten und in je eine oben hermetisch abgeschlossene, unten perforierte Glas- oder Kaolinröhre eingesetzten Elektroden aus Blei oder Stahl. — M. U. Schoop, Köln a. Rh. Niederrichstr. 6.

Kl. 21b. 140948. Galvanisches Element mit besonderem Raum für chemische Präparate, in welchen ein von aussen kommendes Rohr zum Einfüllen von Flüssigkeit einmündet. — Emil Schwarzfeld, Berlin, Naunynstr. 52.

Kl. 21h. 142080. Akkumulator mit in gehörigem Abstande verschraubten, auf Rohren mit elastischen Wandungen ruhenden Platten. Junghanns & Kolosche, Leipzig.

Dr. Alb. Lessing, Nürnberg,

Fabrik galvanischer Kohlen,

empfiehlt als Spezialität:

Kohlen-Elektroden in allen Grössen für elektrochemische Werke.

Beleuchtungskohlen. Trockenelemente.

Ingenieur gesucht.

Ein junger Elektrochemiker wird von einer Accumulatoren-Fabrik für das Laboratorium zum möglichst baldigen Eintritt gesucht.

Gefl. Offerten mit Angabe bisheriger Thätigkeit und Gehaltsanspruch durch die Expedition dieses Blattes sub **E. Z. 645** erbeten.



Mechanische Werkstätten

von

JULIUS SCHOBER

BERLIN SO., Adalbertstr. 39

Gegründet 1836.

Specialfabrikation aller Gerätschaften und Utensilien für chemische, pharmaceutische, bacteriologische u. technische Laboratorien in nur saubersterund gediegenster Ausführung.

Unsere Artikel sind durch alle besseren Handlungen der Branche erhältlich.

Motor-Verkauf.

Einen neuen elektrischen 60pferd. **Synchron-Zweiphasen-Motor** für Hochspannung von 2000 Volt mit allem Zubehör als: Spannschlitten, Schalter, Zähler, Anlasswiderstand etc. hat preiswert abzugeben

Spinnerei Cossmannsdorf

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Franz Dietel.

Für elektrochemische Zwecke vorzüglich geeignete

Dampfdynamo-Maschine

preiswert zu verkaufen, Fabrikat Schwartzkopff, Zwillingsdampfmaschine. Leistung der Dynamo 500 Amperes bei 65 bis 70 Volt.

Für elektrochemische Fabriken, Bleichereien etc. bietet sich hier ein wirklich seltener Gelegenheitskauf.

Angebote sub **E. Z. 629** Expedition dieser Zeitschrift.

Moscau.

Als **Agent** der **elektrotechnischen Branche** empfiehlt sich

Oswald Cancel, Moscau.

Feinste Referenzen.



Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

Verzeichnis der Mitarbeiter:

Geh. Reg.-Rat **Prof. Dr. Arons** (Berlin), **Alfred H. Bucherer** (Cöln-Ehrenfeld), **Dr. G. Buchner**, Fabrikbesitzer (München), Geh. Reg.-Rat **Prof. Dr. A. Classen** (Aachen), **Prof. Dr. A. Cloos** (Freiburg i. Br.), **Dr. B. Dessau** (Bologna), **Prof. Dr. Dieffenbach** (Darmstadt), **Prof. Dr. Dürre** (Aachen), **Prof. Dr. Edelmann** (München), **Prof. Dr. Gattermann** (Heidelberg), **Dr. Gerstmann** (Charlottenburg), **Prof. Dr. C. Graetz** (München), **Prof. Dr. Glan** (Berlin), **Ludw. Grabau**, Fabrikbesitzer (Trotha), **Dr. Th. Gross**, Privatdozent (Berlin), **Dr. L. Höpfner** (Berlin), Generaldirektor **Dr. C. Kellner** (Hallein), Hofrat **Prof. Dr. Lehmann** (Karlsruhe), **C. Luckow** (Köln-Deutz), **Otto Luppe**, Fabrikbesitzer (München), **Rudolph Mewes** (Berlin), **Georg Nehnsen**, Elektrochemiker (Köln), **H. Nissenson**, Chefchemiker (Stolberg), **Prof. Dr. Oberbeck** (Greifswald), **Prof. Dr. Paalzow** (Charlottenburg), **Prof. Dr. Peukert** (Braunschweig), **Dr. Philip** (Stuttgart), **Prof. Dr. Przibram** (Czernowitz), **Dr. Ludwig H. Reuter**, Chefchemiker (New-York), **Prof. Dr. A. Rillet** (Genf), **Dr. Rasp**, Ober-Ingenieur (Berlin), **Prof. Dr. Rüdorff** (Charlottenburg), **H. Steinach** (München), **Dr. Schmidmer**, Fabrikbesitzer (Nürnberg), **Dr. Stockmeyer**, Bayer. Gewerbemuseum (Nürnberg), **Dr. J. Traube** (Berlin), **Prof. Dr. Fr. Vogel** (Charlottenburg), **Dr. C. Vortmann** (Wien), **Prof. Dr. H. Weber** (Braunschweig), **Prof. Dr. H. F. Weber** (Zürich), **Dr. H. Weyer** (Leipzig-Lindenau), **Prof. Dr. E. Wiedemann** (Erlangen), **Dr. J. Wershoven** (Neumühl-Hamborn), **Dr. Zsigmondy** (Jena).

VII. Jahrgang. **Heft 11.** **1. Februar 1901.**

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank.* (Fortsetzung aus Heft 9.)

7. Ueber den Potentialbegriff in mathematischer und physischer Hinsicht, insbesondere in seiner Bedeutung für die Contaktelektrizität.

Man findet ganz allgemein die Ansicht verbreitet, dass der Satz: »Aus der Potentialtheorie folgt, dass mit dem Phänomen der Berührungselektrizität das Auftreten einer elektrostatischen Doppelschicht notwendig verbunden ist«*), vollständige, unanfechtbare Gewissheit bedeutet. Wir haben jenen Satz schon fallen gelassen, indem wir eben annahmen, dass keine Potentialdifferenz an der Kontaktstelle zweier Metalle vorhanden ist. Man bedenkt gar nicht, dass die Folgerungen der Potentialtheorie sich aufbauen auf der Annahme separierter und separat aufeinander wirkender Quanta von elektrischem Fluidum (elektrischen Teilchen). Dass dies der Fall ist, beweist z. B., dass man meint, die Thatsache, dass sich die Elektrizität nur auf der Oberfläche der Leiter verteilt (wie man sich ausdrückt), sei nur eine Folgerung aus der Thatsache, dass 2 kleine elektrisierte Körper umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung aufeinander wirken. Dies ist nicht wahr. Diese beiden Thatsachen sind vollständig unabhängig von einander. Erst durch die Annahme elektrischer Teilchen, bezw. separiert auf einander wirkender Quanta elektrischer Fluida, erhalten sie Zusammenhang. Ohne diese Hypothese könnte man den Schluss gar nicht ziehen. Dessen ist man sich, wie es scheint, gar nicht bewusst; man hat es also hier wieder mit einer versteckten Hypothese zu thun. Jene 2 Thatsachen erhalten aber auch Zusammenhang durch das Maxwell'sche mechanische Modell eines elektrisierten Körpers. Ausserdem machte man bei obiger Schlussfolgerung noch die Verallgemeinerung, das für das Innere von Isolatoren geltende Coulomb'sche Gesetz gelte auch für das Innere der Metalle. Dies ist eine zweite durch die Erfahrung nicht begründete, stillschweigende Annahme, die notwendig ist, um den Satz von der Konstanz des Potentials in allen Teilen eines Leiters herleiten zu können. Will man also jene 2 weiteren Hypothesen (1. Existenz elektrischer Teilchen, 2. Coulomb's Gesetz gilt auch für das Innere der Leiter) nicht einführen, so muss man die letzte Thatsache (Konstanz des Potentials in allen Teilen eines Leiters) als eine fundamentale neue Thatsache hinstellen. Nach den neuen Ansichten ist nun die Hypothese von den ferner wirkenden elektrischen Teilchen falsch, daher die alte Ableitung nicht gestattet. Aber auch aus dem Maxwell'schen Ausdruck für

*) Nernst, Referat über Berührungselektrizität S. 11.

die Energie pro Volumeinheit folgt auch nicht diese Thatsache, die sich auch so ausdrücken lässt, dass man sagt, im Innern eines Leiters ist die elektrische Intensität = 0; daher dann das Potential φ = konstant.

Eine andere neue Thatsache ist die, dass die elektroskopische Kraft, die an der Oberflache einer Kugel vom Radius r den Wert $\frac{A}{r}$ hat, in der Entfernung n r vom Mittelpunkt den Wert $\frac{A}{n\,r}$ besitzt.

Wir wollen also zur Fixierung unserer Ideen einen speziellen Fall wählen, nämlich eine elektrisierte Kugel mit der Ladung A und dem Radius r. Nach Definition ist dann deren Potential = $\frac{A}{r}$; hier ist Potential nur eine mathematische Grösse. Mit einem Elektrometer verbunden bewirkt die Ladung einen bestimmten Ausschlag. Diesen Ausschlag wollen wir die elektroskopische Kraft nennen. Wir aichen unser Elektrometer so, dass einer x-fachen Ladung (bestimmt durch die mechanische Kraftwirkung auf einen kleinen elektrisierten Körper in bekannter Weise) eine x-fache elektroskopische Kraft entspricht. Dann sind elektroskopische Kraft der Kugel und Potential derselben einander gleich. In der Entfernung n r vom Mittelpunkt der Kugel ist das mathematisch definierte Potential $\frac{A}{n\,r}$. Es fragt sich, ob auch die elektroskopische Kraft $\frac{A}{n\,r}$ ist. Es ist zwar nichts bekannt geworden, dass dem nicht so wäre; aber damit ist es auch nicht sicher ausgemacht. Nur erneute Experimente können entscheiden. Wäre es nicht der Fall, so hätte das mathematische Potential keinen grösseren Wert für die Physik, wie eine metaphysische Erkenntnis der mathematischen Axiome und diese dann auf die wirkliche Welt angewandt Aussagen lieferten, denen nichts Wirkliches entspricht. Der berührte Punkt enthält also eine offene Frage schon für die Verhältnisse innerhalb ein und desselben Mediums. In der Entfernung n r war das Potential $\frac{A}{n\,r}$ und diese Beziehung gilt für alle Medien. Wir nehmen an, im ersten Medium wäre die elektroskopische Kraft auch $\frac{A}{n\,r}$ in der Entfernung n r. Werde der Potentialwert an der Oberfläche der Kugel im ersten Medium, $\frac{A}{r}$, allgemein mit P_r bezeichnet und ist es in der Entfernung n r: P_n, so braucht physisch Pn durchaus nicht gleich $\frac{1}{n}$ P_r zu sein, mathematisch dagegen ist immer $Pn = \frac{1}{n} P_r$. Nehmen wir an, das physische Potential wäre fur irgend ein Medium in der Entfernung n r $P_n = \frac{k}{n} P_r$, so kann k eine Funktion der Entfernung sein und braucht für die verschiedensten isotropen Medien nicht einmal denselben Wert haben, so dass also jedem Medium m noch ein bestimmter Koeffizient, aber auch Funktion k_m zukäme. Aus der fallen gelassenen Annahme separierter elektrischer Teilchen folgt freilich $k_1 = k_2 = \cdots = x_m = 1$. Es ist also eine neue Thatsache, wenn $P_n = \frac{1}{n} P_r$.

Die 3 Thatsachen: 1. 2 kleine elektrisierte Körper wirken aufeinander umgekehrt prop. dem Quadrat der Entfernung, 2. die elektroskopische Kraft ist konstant an der Oberfläche der Leiter, 3. die elektroskopische Kraft ist umgekehrt prop. der Entfernung, zusammen kombiniert geben das Maxwellsche Modell eines elektrisierten Körpers.

In der Abhandlung »Das thermoelektrische Potential haben wir gesehen, dass infolge der inneren Bewegungen eines Körpers ein Druck auf den in ihm enthaltenen Aether ausgeübt wird, der für einen bestimmten Zustand des Körpers einen ganz bestimmten Wert hat, unabhängig von Form und Grösse des Körpers. Wie man auch Form und Grösse ändern mag, der Druck bleibt konstant. Dieser Druck ist eine physische Konstante im wahren Sinne des Wortes, für den bestimmten Zustand des Körpers. Anderseits ist die elektroskopische Kraft eines galvanischen Elementes z. B., im Allgemeinen auch unabhängig von Form und Grösse desselben, daher liegt es nahe, sie zu identificieren. Wir wollen diesen Druck die absolute elektroskopische Kraft nennen.

Wir haben gesagt, das physische Potential eines Körpers soll x mal so gross sein, wenn die Elektrizitätsmenge x mal so gross wird.

Unsere absolute elektroskopische Kraft ist y mal so gross, wenn der Druck im Innern des Leiters y mal so gross ist.

Es ist noch eine offene Frage, ob das physische Potential und die absolute elektroskopische Kraft immer gleiche Werte haben, gerade so wie die Angaben eines mit einem beliebigen Stoff hergestellten Thermometers

im allgemeinen nicht dieselben Temperaturwerte liefert wie ein Thermometer, welches die absolute Temperatur angiebt.

Die Frage, ob der Druck, welcher durch die Wärmebewegung erzeugt wird und für einen bestimmten Zustand eines Körpers, unabhängig von Form und Grösse, einen bestimmten Wert hat, wirklich das Potential ist, bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Zwischen 2 Körpern, innerhalb welcher keine Strömung des Aethers stattfindet, herrscht gleicher Aetherdruck. Hiernach hätte der Druck eine Eigenschaft wie das Potential. Denken wir uns, der Aether der Umgebung des Körpers verhalte sich wie ein festelastischer Körper, so werden in demselben Spannungen durch jenen Druck erzeugt. Denken wir uns weiter in verschiedenen Entfernungen kleine Aushöhlungen, an irgend einer Stelle der Umgebung gemacht, so wird der Druck im Innern derselben durchaus nicht proportional $\frac{1}{nr}$ variieren, wenn nr die Entfernung der Höhlung vom Mittelpunkt der Kugel, welche Gestalt wir für unseren Körper vorausgesetzt haben. Für den idealen Fall, dass die Umgebung sich wie ein festelastischer inkompressibler Körper verhalt und die geweckten Körper proportional den Verschiebungen sind, werden die Drucke mit wachsender Entfernung nr abnehmen wie $\frac{1}{(nr)^2}$. Hiernach wäre für die Oberfläche der Kugel der Druck $\mathfrak{E}$ proportional $\frac{1}{r^2}$, sagen wir $\mathfrak{E} = \frac{a}{r^2}$. Dieses $\mathfrak{E}$ hätte dann im ganzen Innern denselben Wert. Es wäre also nicht das mathematisch definierte Potential; unsere elektroskopische Kraft wäre also dann die mathematisch definierte elektrische Intensität. Diese Intensität müsste für jeden Körper von bestimmtem Zustand unabhängig sein von Form und Grösse desselben, folglich also das mathematisch definierte Potential mit Form- und Grösse wechseln, für eine grosse Kugel aus be stimmtem Material einen anderen Wert haben, als für eine kleine Kugel; für ein grosses oder auch nur anders geformtes galvanisches Element einen anderen Wert, als für ein kleines. Die Erfahrung lehrt, dass dieses nicht der Fall ist. Die Potentialdifferenz der Elektroden bleibt konstant, die elektrische Intensität aber wechselt mit der Form der Elektroden und deren Grösse. Endigt also eine Elektrode in eine grosse Kugel, so ist der Wert der Intensität an der Oberfläche dieser anders, als wenn sie in eine kleine Kugel endigte, wieder anders, wenn sie in eine Platte endigt. Daraus folgt, dass sich die Umgebung unseres Körpers nicht wie ein festelastischer Körper verhalten kann. Wir müssen uns ein solches Medium ausdenken, das uns erlaubt, uns Rechnung zu geben von der Thatsache, dass der Druck mit dem Potential zusammenfällt. Dies wird durch Maxwells Medium erreicht. Dasselbe ist so konstruiert, dass der Druck in einer kleinen Höhlung in der Umgebung umgekehrt proportional der Entfernung der Höhlung vom Centrum der Kugel variiert. Damit können wir eine physikalische Thatsache erklären. Es giebt aber andere, die mit dem Medium, das allein dieser Thatsache Rechnung trägt, ebenso wenig sich erklaren lassen, als die letztgenannte Thatsache durch ein rein elastisches Medium. Wir müssen also das Medium konstruktiv so ausdenken, dass es auch diese erklären kann. Man kommt dann darauf, dass sich der Aether wie ein Wirbelschwamm verhalten müsse. Man findet vielfach in der Litteratur angegeben, die elektrischen Erscheinungen verhielten sich wie Erscheinungen, die sich an einem elastischen Medium abspielen. Dies ist vollständig falsch. Alle die Leute, die dies schreiben, sind noch in dem Glauben, dass das Potential etwas rein mathematisches sei, das keine physische Existenz habe, dem in dem Medium, in und an dem sich die elektrischen Erscheinungen abspielen, nichts Aufweisbares entspräche, dass es nur eine Grösse zum Rechnen sei, oder auch eine Arbeit, welche gegen die elastischen Kräfte des Mediums eventuell geleistet werden müsse. Gerade die letztere Deutung ist sehr beliebt und hat zu den grössten Verwirrungen geführt inbezug auf die richtige Auffassung von Potential. Sie konnte nur durchgeführt werden, weil die Arbeitsleistung nur von den beförderten Elektrizitätsmengen abhängt und zufälligerweise unabhängig von dem Weg ist, der dabei zwischen 2 Punkten mit verschiedenen Potentialen eingeschlagen wird. Daraus wäre aber nur zu schliessen, dass das Medium symmetrische Arbeitseigenschaften um die Verbindungslinien der 2 Punkte besitzt. Hier lag auch die grösste Schwierigkeit, die ich zu überwinden hatte, um den von der Wärmebewegung erzeugten, von mir berechneten Aetherdruck, der doch eine rein mechanische Grösse war, mit elektrischen Grössen in Beziehung zu bringen. Denn nach den zuletzt dargelegten Anschauungen musste dieser Aetherdruck, der unabhängig von Form und Grösse eines Metallstückes

war, die elektrische Intensität sein. Die Erfahrung zeigt aber, dass das, was in der Natur unabhängig von Form und Grösse ist, das Potential ist. Daraus folgt notwendig, dass sich der Aether nicht wie ein festelastischer Körper verhalten kann. In dieser Notlage befand ich mich noch im Jahre 1893 mit meinen Anschauungen über Elektrizitätserregung durch molekulare Prozesse. Um nun alles in konsequente Uebereinstimmung zu bringen, ging ich schon daran, mir eine neue Hypothese über die Natur oder das Wesen eines elektrisierten Körpers zu bilden („nehmen wir von vornherein an, dass die Elektrisierung durch jene Vergrösserung des intermolekularen Aetherdruckes hervorgerufen wird etc.")[1]), konsequent die Idee verfolgend, dass die Folgerungen aus der Schwingungstheorie des Lichtes und der Theorie, wonach die Wärme eine innere Bewegung ist, richtig sein müssen, da lernte ich Maxwells erste Abhandlung kennen, und es fiel mir wie Schuppen von den Augen, indem ich nun sah, dass diejenigen, welche sagten, nach Maxwell wären die elektrischen Erscheinungen durch elastische Verschiebungen in der Umgebung des elektrisierten Körpers verursacht, nicht ganz Recht hatten. Freilich hatte Maxwell in seinem grossen Lehrbuch, das ich bis dahin nur gekannt hatte, seine frühere Ansicht verlassen und die elektrischen Erscheinungen nur als elastische Verschiebungen des Aethers, die er elektrische Verschiebungen nannte, aufgefasst.[2]) Zu seiner ersten Hypothese über die Natur eines elektrisierten Körpers und damit zu seiner ganzen Theorie der Elektrizität ist Maxwell unstreitig gekommen durch das Nachdenken über die von Faraday oft und mit vielem Nachdruck vertretene Anschauung, dass zwischen Leitern und Isolatoren kein prinzipieller Unterschied bestehe, sondern nur ein gradueller. Daraus erklärt sich dann sofort die Thatsache, dass das Potential umgekehrt wie die Entfernung abnimmt, indem man eben Strömungen von den geladenen Körpern ausgehend bezw. hinlaufend denkt. Es ist dann nämlich inbezug auf das Potential alles genau so, wie bei einem von einem galvanischen Strom durchflossenen Leiter von überall gleichem Querschnitt und überall gleicher Leistungsfähigkeit, der zwischen den Elektroden eines galvanischen Elementes ausgespannt ist. Auch hier verändert sich das Potential umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung von den Elektroden. Hereinziehung der weiteren Thatsache, dass die von der Potentialtheorie mit Hilfe elektrischer Teilchen gezogenen Schlüsse sich im allgemeinen bestätigen, führt zur zellenförmigen Konstitution des Aethers.

[1]) Das thermoelektrische Potential. S. 6.

[2]) Lehrbuch der Elektrizität u. des Magnetismus I, § 59. „Plan u. Anlage dieses Buches."

Würde sich der Aether in Leitern wie eine Flüssigkeit, in Isolatoren wie ein festelastischer inkompressibler Körper verhalten, würde also durch das Medium, an dem sich die elektrischen Erscheinungen abspielen, keine Strömung erfolgen, wie durch das Maxwell'sche, so gäbe es eine Grösse, die konstant bliebe für jede beliebige Form und Grösse eines Metallstückes, die aber nicht das mathematisch definierte Potential wäre. Letzteres würde seine Bedeutung für die Rechnung behalten, solange Maxwells Wert für den Energieinhalt der Volumeinheit gilt. Wäre die Umgebung des elektrisierten Körpers also festelastisch, der Aether im Metall flüssig, so müsste $\mathfrak{E}$ konstant sein auf der Oberfläche. Also nur die Beschaffenheit des Mediums hat Schuld, wenn das mathematische definierte Potential wirklich konstant ist an der Oberfläche. In einem solchen Medium, durch das keine Strömung stattfindet, wäre auch die Energie in der Volumeinheit $\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}$ (denn die Entwicklungen S. 7 bis 10 in der Abhandlung „Das thermoelektrische Potential" behielten im Wesentlichen ihre Geltung), aber ein Apparat, der auf Aetherdruck reagierte (Elektrometer) würde nicht die Grösse angeben, welche wir Potential nennen, sondern die elektrische Intensität. Diese würde sich als Druck in dm Drahte (wo sich der Aether wie eine Flussigkeit verhält) bis zum Apparat fortpflanzen. Hätte Poynting gesehen, dass zur Bestimmung des elektrischen Zustandes eines Raumelementes auch, neben elektrischer und magnetischer Intensität, noch das Potential gehört, so würde er nicht zu der widersinnigen Folgerung gekommen sein, dass auch bei stationärem Strom die Wärme, welche im Schliessungskreis eines galvanischen Elementes zum Vorschein kommt, von der Umgebung durch die Oberfläche des Schliessungsdrahtes eingeströmt ist, von den „Sitzen der E. M. K." aus; denn im Innern von Isolatoren kann nur durch zeitliche Veranderungen von $\mathfrak{E}$ Energie übertragen werden, aber nicht, wenn $\mathfrak{E}$ konstant ist, der Zeit nach. Aber durch Leiter kann selbst unter dieser Beschränkung noch Energie übertragen werden. Selbst wenn in einem elektromagnetischen Felde gleichzeitig in Isolatoren

und Leitern elektrische Bewegungen stattfinden, kann man nicht sagen, die in den Leitern auftretende Energie wäre ganz durch die Isolatoren zugeleitet. Die elektrische Energie kann eben auf zweierlei Weise übertragen werden, durch Leitung und durch Strahlung oder Induktion. Das Poynting-sche Theorem bezieht sich eben nur auf die zweite Art der Uebertragung, und behaupten, es gelte auch für die erste hiesse eine Thatsache wegleugnen, nämlich die der Leitung, und wäre soviel als zu sagen, es gäbe nur Strahlung allein.

Das eingeprägte Potential ist also eine physikalische Grösse, wie die Temperatur. Auch es wird durch Veränderung des Wärmezustandes ebenso verändert, wie die letztere, und wir könnten es ganz zweckmässig die elektrische Temperatur des Körpers nennen, im Gegensatz zu der Grösse, welche man schlechthin Temperatur nennt. Letztere könnte man zum Unterschied die mechanische Temperatur nennen, da sie objektiv durch den calorischen Effekt der Ausdehnung angezeigt wird, oder auch, da sie im Allgemeinen ein Mass für das subjektive Gefühl der Wärmeintensität darstellt, die calorische Temperatur. Da der Name „eingeprägtes Potential, den Gegensatz zu mitgeteiltem Potential" hervorheben soll, so könnte man auch sagen, in der Wärmelehre giebt es nur eingeprägte Temperaturen, oder die mechanische Temperatur ist eingeprägt, nicht mitgeteilt.

Maxwell betrachtet sowohl in seinem grossen,[1]) als auch kleinen[2]) Lehrbuch der Elektrizität die Analogie zwischen Temperatur und Potential und kommt zu dem Schluss, dass diese Analogie Grenzen besitzt: „Eine andere Grenze für die Analogie ist die, dass die Temperatur eines Körpers nicht geändert werden kann, ohne Aenderung seines physikalischen Zustandes, die Dichtigkeit, Leitungsfähigkeit, die elektrischen Eigenschaften u.s.w. ändern sich alle, wenn die Temperatur steigt. Das elektrische Potential dagegen, welches das Analogon der Temperatur ist, ist nur ein wissenschaftlicher Begriff. Wir haben keinen Grund dafür, das Potential als Bezeichnung für einen physikalischen Zustand anzusehen." Wir können nun sagen, zwischen dem eingeprägten Potential und der Temperatur giebt es keine Grenzen der Analogie. Beide sind nur verschiedene Formen, in welcher die Intensität ein und desselben Agens, oder ein und derselbe Zustand, in welchen jenes Agens einen Körper versetzt, sich äussert und gemessen werden kann. Alle Aussagen Maxwells über die Grenzen der Analogie zwischen Potential und Temperatur würden also hinfällig, wenn man sie auf das eingeprägte Potential (elektrische Temperatur) bezöge. —

Die Kontaktwirkung der Metalle ist eine Thatsache. Die Ursache dieser Wirkung wurde von Volta elektromotorische Kraft genannt. Diese Volta'sche elektromotorische Kraft ist also unser eingeprägtes Potential, oder die elektrische Temperatur, oder die elektrisierende Kraft der Wärme, oder das thermoelektrostatische Potential, oder der osmotische Druck. Alle diese Namen bedeuten ein und dieselbe Eigenschaft eines Körpers.

Alle auftretenden Ladungen durch Kontaktwirkung sind Veränderungen der Intensität $\mathfrak{E}$ bei konstantem physischen Potential. Da das mathematische Potential V mit der Intensität $\mathfrak{E}$ zusammenhängt nach der bekannten Gleichung $\mathfrak{E} = \frac{dV}{dn}$, so muss man von einer Veränderung von $\mathfrak{E}$ auf eine Veränderung von V schliessen. Da man gewöhnlich V als die wirkende Urvariable annimmt, so ist dies mathematisch richtig, aber in der Natur ist die Sache ganz anders. Da verändert sich beim Kontakt primär $\mathfrak{E}$ und dahinter geht weiter nichts vor sich, das dem sich verändernden $\int \mathfrak{E} dn$ in der Natur entspräche. Aus der Gleichung $\mathfrak{E} = \frac{dV}{dn}$ muss man schliessen, dass das darin enthaltene V auf der Oberfläche eines Zn Cu-Paares nicht konstant ist. Unser physisches Potential ist aber eine Grösse, die konstant ist auf der Oberfläche und im Innern des Paares. Also sind beide verschieden und für diesen Fall nicht einmal einander proportional.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) S. 380—382.
[2]) S. 56.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Auf dem Gebiete der elektromotorischen Kräfte sind sehr wichtige Arbeiten veröffentlicht worden. W. Nernst kritisiert[31]) die Lippmann-Helmholtz-Theorie der Elektro-Kapillarität, empfiehlt an Stelle der Calomelelektrode eine Wasserstoffelektrode und giebt gleichzeitig die Potentiale an, die verschiedene Elektroden gegen dieselbe haben. Umfangreiche Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase hat E. Bose[32]) angestellt. L. Kahlenberg[33]) hat die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren Salzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Poppendorffschen Methode unter Zuhilfenahme der Kalomelelektrode gemessen, wobei er allerdings die an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten entstehende Spannung vernachlässigen musste, weil dieselbe nicht gemessen oder berechnet werden konnte. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Lösungstension der Metalle in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden ist. Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte mit Hilfe des Lippmann'schen Elektrometers, bestehend aus einem Manganindraht von 1 Meter Länge und 50 Ohm Widerstand, sowie 13 Spulen von gleichem Widerstand, welche in den Stromkreis eines Leclanché-Elementes eingeschaltet sind, dessen elektromotorische Kraft durch einen Vorschaltwiderstand auf genau 1,4 Volt eingestellt ist, beschreibt T. Livingston, R. Morgan[34]). Durch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Kette Zn / $1/_{10}$ n · $ZnCl_2$ (alkoholische Lösung) $1/_{10}$ n $ZnCl_2$ (wässerige Lösung) / Zn bestimmten H. C. Jones und A. W. Smith[35]) die Lösungstension von Zink in Aetylalkohol, die $1/10^{9}$ der in wässeriger Lösung beträgt. — Gegen die Nernst'sche Theorie des Lösungsdrucks wendet sich R. A. Lehfeldt[36]), wird aber von F. Krüger[37]) verschiedener Rechenfehler überführt. — Kendrick[38]) hat aus Konzentrationsketten auf thermodynamischem Wege die Ueberführungszahl von Schwefelsäuregemischen im Bleiakkumulator bestimmt.

Die elektromotorischen Kräfte des Clark- und Weston-Normal-Elementes bei verschiedenen Temperaturen hat W. Marek[39]) nach den von der physikalisch-technischen Reichsanstalt gegebenen Formeln berechnet, während H. T. Barnes[40]) das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte des Clark- und Weston-Elementes neu bestimmt hat. Ernst Cohen[41]) findet, dass wegen der Existenz eines unterhalb 23° instabilen β Cadmiumamalgams, wodurch die elektromotorische Kraft verändert wird, das Weston-Element nicht als Normal-Element brauchbar ist. Gegen die Meinung Cohens halten aber W. Jäger und St. Lindeck[42]) das Weston-Element für genannten Zweck als vorzüglich geeignet, da sie nie Abweichungen konstatieren konnten.

Durch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft eines Elementes Hg / rotes HgO / KaOH / gelbes HgO / Hg (von 0,000685 Volt) und des Temperaturkoeffizienten will Cohen[43]) bewiesen haben, dass rotes und gelbes Quecksilberoxyd nicht identisch sind, sondern verschiedenen Energieinhalt besitzen. Dagegen wendet sich W. Ostwald[44]), indem er darthut, dass die Korngrösse des Oxydes von wesentlichem Einfluss auf die das Potential bestimmende Löslichkeit ist. Er gelangt weiterhin zu einer Formel für die Berechnung der Oberflächenenergie zwischen festen und flüssigen Körpern aus zwei zu verschiedener Korngrösse gehörigen Löslichkeitswerten. — Clara Immerwahr[45]) hat die elektromotorischen Kräfte von Kupfer in mit Kaliumnitrat erhaltenen Suspensionen von Kupferniederschlägen gemessen, um die Kupferionenkonzentrationen und damit die Löslichkeit der wichtigsten Kupferniederschläge festzustellen.

E. Müller[46]) giebt eine Methode an, durch welche die Reaktionsspannungen bei der Zerlegung von Elektrolyten mittelst des Kapillarelektrometers gemessen werden können. Dieselbe hat allerdings Le Blanc schon früher benutzt. Unter Benutzung dieser

31) Zts. f. E. VII 253.
32) Zts. f. phys. Chem. 34, 700.
33) Journ. phys. Chem. 3, 379.
34) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 202.
35) Amer. Chem. J. 23, 397.
36) Zts. f. phys. Chem. 32, 359.
37) Zts. f. phys. Chem. 35. 18.
38) Zts. f. E. VII. 52.
39) Ann. d. Phys. (4) 1, 617.
40) Journ. phys. Chem. 4, 339.
41) Zts. f. phys. Chem. 34, 621.
42) Zts. f. phys. Chem. 35, 98.
43) Zts. f. phys. Chem. 34, 69.
44) Zts. f. phys. Chem. 34, 495.
45) Zts. anorg. Ch. 24, 269.
46) Zts. f. E. VI. 543.

Methode hat er Versuche zur Bestimmung des Entladungspotentials des Chlors ausgeführt [47]), nachdem er durch theoretische Ueberlegungen dazu kam, die bisher bekannte Zahl für zu niedrig zu halten. — Die bei der Bestimmung der Polarisation in geschmolzenen Salzen beobachtete Erniedrigung derselben konnte R. Lorenz [48]) auf einen Reststrom zurückführen, der dadurch zustande kommt, dass Metalldampf und Anion zu einander diffundieren. Bei steigender Temperatur nimmt der Reststrom mehr und mehr zu, wodurch gleichzeitig eine Erniedrigung der Metallausbeute herbeigeführt wird. Die Abweichungen werden geringer bei grösserem Elektrodenabstand und grösserer Stromdichte.

Die Thatsache, dass die Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden schon bei 1,7 Volt eintritt, während der Bleiakkumulator, der doch durch Wasserzersetzung geladen wird, 2 Volt Spannung zeigt, findet nach W. Nernst und F. Dolezalek [49]) ihre Erklärung in den Versuchen von Caspari, wonach die Wasserstoffentwicklung an einer Bleiplatte erst bei etwa 0,3 Volt höherer Spannung erfolgt als an einer Platinplatte. Dieser Erklärung stimmen Strasser und Gahl [50]) bei und konstatieren ferner, dass der Betrag dieser Ueberspannung je nach dem Material der Bleielektrode verschieden ist, am grössten ist sie bei festem metallischem Blei, kleiner bei Bleischwamm, noch geringer bei antimonhaltigem Blei.

Eine besondere Stellung unter den Metallen bezüglich seines elektromotorischen Verhaltens nimmt nach den Untersuchungen Hittorf's das Chrom ein. Wie nun dieser berühmte Forscher auf der 7. Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in einem Vortrag darlegte [51]), sind auch andere Metalle, so z. B. Eisen, Nickel und Cobalt, unter bestimmten Bedingungen passiv und zwar nicht infolge einer Oxydschicht, wie man früher glaubte. W. Ostwald [52]) hat nun gefunden, dass dieser Zustand des Chroms ein periodischer ist; so findet die Auflösung des Chroms in Säuren mit wechselnder Intensität statt, wobei Schwankungen der elektromotorischen Kraft des Chroms auftreten. Auf dieses Verhalten des Chroms gründen F. Livingston, R. Morgan, W. A. Duff [53]) eine Vorrichtung zum Gleichrichten von Wechselströmen. Macht man im Element Cr / H_2SO_4 / Pt das Chrom zur Kathode, so geht der Strom ungehindert durch, wird es aber Anode, so verhindert es den Stromdurchgang bis zu einer Spannung von 75 Volt; macht man nun das Platin wieder zur Anode, so geht abermals erst bei 75 Volt ein Strom hindurch. Aus diesem dem Aluminium entgegengesetzten Verhalten ergiebt sich eine Bestätigung der Meinung Hittorf's über den inaktiven Zustand. — Durch die Aufstellung einer Polarisationskurve oder die Bestimmung des Punktes der Stromstärke, bei dem eben Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftritt, hat H. Goldschmidt [54]) die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen zu messen versucht. Beobachtungen über die Polarisation von Ferrocyankupfermembranen in Kupfersulfat- resp. Zinksulfatlösungen mit Kupfer- resp. Zinkelektroden und über die Beschaffenheit der Membranen hat B. Moritz [55]) angestellt.

Die theoretischen Verhältnisse der Elektrolyse von Alkalichloriden, die noch immer wenig sicher sind, wurden von einer Anzahl von Forschern zu klären gesucht. Besonders F. Foerster hat eine grosse Zahl der umfangreichsten und glänzendsten Arbeiten darüber veröffentlicht. In der Polemik mit Wohlwill weist dieser die Aussetzungen Foersters zurück [56]). Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen betitelt sich eine Abhandlung von F. Foerster und H. Sonneborn [57]), worin sie darthun, dass bei Ausschluss der Bildung von Chlorsauerstoffverbindungen an der Anode nur wenig Sauerstoff entwickelt wird und demgemäss nur eine geringe Salzsäurebildung eintritt. Die bei der gewöhnlichen Elektrolyse erhaltenen grösseren Sauerstoffmengen rühren daher, wie schon früher von Foerster nachgewiesen, von ClO-Ionen im anodischen Elektrolyten her. Eine Bestätigung der von Müller und Foerster [58]) bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid erhaltenen Resultate liefern die Versuche von A. Brochet [59]), von dem eine weitere Abhandlung über die elektrolytische Bildung des Kaliumchlorats in den Compt. rend. 130, 718 vorliegt. A. Sieverts [60]) hat Versuche angestellt, um die merkwürdigen Unterschiede der Versuche Schoops [61]) mit

47) Zts. f. E. VI. 581.
48) Zts. f. anorg. Chem. 23, 97.
49) Zts. f. E. VI. 549.
50) Zts. f. E. VII. 11.
51) Zts. f. E. VII. 168.
52) Zts. f. phys. Chem. 35, 33.
53) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 331.
54) Zts. f. E. VII. 263.
55) Zts. phys. Chem. 33, 513.
56) Zts. f. E. VI. 140.
57) Zts. f. E. VI. 597.
58) Zts. f. E. VI. 11.
59) Compt. rend. 130, 134.
60) Zts. f. E. VI. 364.
61) Zts. f. E. II. 209.

den von Foerster erhaltenen aufzuklären und gleichzeitig zu erfahren, worin die stärkere Bleichkraft der elektrolytisch hergestellten Hypochloridlösung gegenüber der gewöhnlichen Chlorkalklösung begründet ist. Durch die Untersuchung wurde dargethan, dass dies von freier unterchloriger Säure herrührt. Eine umfangreiche Abhandlung über die Kochsalzzerlegung haben R. Lorenz und H. Wehrlin[62]) veröffentlicht, welche besonders auch wegen der Apparatenanordnung interessant ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass R. v. Heuser[63]) die Möglichkeit der Elektrolyse ohne Elektroden erörtert. Die vorgeschlagene Versuchsanordnung wird aber von A. Heil[64]) einer abfälligen Kritik unterworfen, worauf v. Heuser[65]) repliziert. Hingewiesen sei auch auf eine Abhandlung von M. Frank[66]) über das Prinzip der natürlichen Elektrisierung in seiner Anwendung auf elektrochemische Erscheinungen, und auf eine zweite[67]) über die Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie.

Stromerzeugung.

a. Elemente.

Die einleitenden Bemerkungen im Jahresbericht von 1899 sind auch für dieses Jahr in Geltung geblieben, es ist aber doch ein kleiner Fortschritt in der zweckmässigen Ausnützung aller in Betracht kommenden Faktoren zu konstatieren.

Eine Scheidewand zwischen Elektrode und Elektrolyt bei Normalelementen betrifft das Patent von Richard O. Heinrich (D. R. P. 103985). Daniell-Elemente mit einer Vorrichtung, um die verbrauchte Schwefelsäure abzulassen, hat W. G. Heys (Engl. Pat. 26026, 26116) konstruiert. Siemens u. Halske liessen sich eine galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassenden Verschluss schützen. (D. R. P. 108252)[68]). Das galvanische Element der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Hydrawerk besitzt zwei konzentrisch angeordnete Zinkzylinder (D. R. P. 108964)[69]). Um bei galvanischen Elementen das Festsetzen von Niederschlägen auf der Kohle zu verhindern, bringt F. E. Singer (D. R. P. 105282)[70]) auf der Kohle einen dünnen Zementüberzug an. Ein Chromsäureelement mit Diaphragma, bei dem zwei parallel geschaltete Kohlenzylinder in Verwendung kommen, hat sich A. J. Boult (Engl. Pat. 17258 v. 1898) patentieren lassen. Eine galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle, welche im Schmelzfluss arbeitet, rührt von J. L. Dobell (D. R. P. 106231) her. H. Blumenberg (D. R. P. 108448)[71]) benützt als Erregerflüssigkeit für galvanische Batterien eine Lösung von Chlorat und Alkalibisulfat, wodurch die elektromotorische Kraft erhöht und der Zinkverbrauch verringert wird. Als Depolarisationsmittel verwendet Ch. Levetus (Engl. Pat. 22070, 1898) Stickoxyde, salpetrige Säure, Nitrite und Nitrosylschwefelsäure. — Beim Trockenelement von A. Witzel (D. R. P. 108153)[72]) ist das Gemisch aus Kohle und Braunstein noch mit Eisenchlorid getränkt und durch eine Gypsschicht von der positiven Elektrode aus Eisen oder Zink getrennt, um die Einwirkung von Eisenchlorid auf diese Metalle zu verhindern. — Die Columbus-Elektrizitätsgesellschaft (D. R. P. 114486) benutzt als Depolarisator Quecksilberchlorür, Calomel, welches mit Graphitpulver vermischt ist und einen Zusatz von Kreide erhält, um die bei der Reduktion des Quecksilberchlorürs entstehende Salzsäure zu binden. Das nach Reduktion des Quecksilberchlorürs entstehende Quecksilber soll dann durch Ladung wieder zurückverwandelt werden. — In dem Element von v. d. Poppenburg's Element-Akkumulatoren Wilde u. Cie. (D. R. P. 106025)[73]) steht die mit depolarisierender Masse gefüllte Kohlenelektrode auf einer aus schwerlöslichen Salzen mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Natron oder gleichwertigen Stoffen bestehenden Schicht, welche noch zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit leitende Zusätze, wie Metallspäne etc., enthält. — Petersen[74]) hat Modifikationen am Bunsen- und Daniell-Element vorgenommen, welche weder die elektromotorische Kraft, noch den Widerstand beeinflussen sollen. Die Schwefelsäure im Bunsenelement wird durch Kochsalzlösung, die Salpetersäure durch Ferrichloridlösung ersetzt. Im Daniell-Element wird Magnesiumchlorid benutzt. — Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen will E. W. Jungner[75]) dadurch erhalten, dass er als Elektroden ein

[62]) Zts. f. E. VI. 389 ff.
[63]) Diese Zeitschr. VII. 71.
[64]) Diese Zeitschr. VII. 100.
[65]) Diese Zeitschr. VII. 153.
[66]) Diese Zeitschr. VII. 122, 155.
[67]) Diese Zeitschr. VII. 184.
[68]) Diese Zeitschr. VII. 116.
[69]) Diese Zeitschr. VII. 142.
[70]) Diese Zeitschr. VI. 245.
[71]) Diese Zeitschr. VII. 117.
[72]) Diese Zeitschr. VII. 97.
[73]) Diese Zeitschr. VII. 24.
[74]) Engineering VIII. 27. Diese Zeitschr. VI. 218.
[75]) Diese Zeitschr. VII. 102.

Nickeldrahtnetz mit Füllung von Silbersuperoxyd und ein Kupferdrahtnetz mit fein verteiltem Kupfer in Alkalilauge kombiniert.

Zum Gleichrichten von Weehselströmen von niederer Spannung schlägt W. L. Hildburgh[76]) eine Zelle von Cu | H_2SO_4 | Pt vor, in der das Kupfer besser durch eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte zu ersetzen ist. Zum gleichen Zweck hat Polzenius[77]) das Verhalten des Aluminiums in verschiedenen Elektrolyten studiert und organische Salze am geeignetsten gefunden.

[76]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 300.

[77]) Diese Zeitschr. VI. 192.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DIE FORTPFLANZUNG DER ELEKTRISCHEN KRAFT.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Um über den Vorgang der Leitung der Elektrizitat Klarheit zu gewinnen, erscheint es notwendig, einmal eine genauere Kenntnis von der inneren Struktur der Leiter bezw. Nichtleiter, sodann auch eine solche von dem Wesen der elektrischen Kraft selbst zu besitzen. Indessen vermag die eine die andere bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen. Eine genügende Einsicht von der Beschaffenheit und dem Unterschied der Leiter bezw. Nichtleiter würde Schlüsse über das Wesen der Elektrizität gestatten und eine exakte Vorstellung von der Natur der elektrischen Kraft könnte es ermöglichen, die Bedingungen, unter denen sie fortgeleitet werden kann, genauer zu präzisieren.

Ueber die Frage, was Elektrizität ist, gehen die Meinungen weit auseinander. Das Studium der Elektrolyse hat zu Vorstellungen geführt, welche denen diametral gegenüberstehen, die aus der rein physikalischen Forschung gewonnen wurden.

Am deutlichsten tritt dies hervor, wenn man die Anschauungen, welche Nernst[1]) in seinem Lehrbuch entwickelt, mit den Theorien vergleicht, zu welchen im Anschluss an Faraday, W. Thomson, Maxwell,[2]) Hertz und andere gelangt sind. Auf der einen Seite das materielle »Elektron«, welches uns auf den inbezug auf Wärme und Licht längst überwundenen Standpunkt der Imponderabilien zurückversetzt, und auf der anderen Seite die hochentwickelte Theorie der Aethererregung, welche in der elektromagnetischen Lichttheorie ihre Höhe erreicht und in der Telegraphie ohne Draht ihre praktischen Triumphe feiert. Der letzteren Theorie gehört, wenn sie sich auch einige Modifikationen wird gefallen lassen müssen, zweifellos die Zukunft. Es ist daher Sache des Elektrochemikers, sich derselben anzupassen. Geht er andere Wege, so geschieht es auf die Gefahr hin, nach kürzerer oder längerer Zeit zu der Einsicht zu gelangen, dass er Zeit und Mühe unnütz verbraucht hat und sich, kurz gesagt, auf dem Holzwege befindet. Auf das Elektron von Nernst habe ich somit keine Veranlassung, näher einzugehen und bemerke nur noch, dass es in einer negativen und positiven Form sich mit den Ionen verbinden soll und dadurch deren Ladungen bewerkstelligt.

Was nun die Maxwell'sche Theorie anlangt, so ist zu beachten, dass, so gut auch ihre Gesetze entwickelt sind, man doch einer grossen Schwierigkeit begegnet, sobald es sich um das Verhalten der materiellen Teilchen, nämlich der Atome und Moleküle handelt. Die von Maxwell angenommene elektrische Verschiebung oder Spannung (stress and strains) ist kein klarer Begriff und verliert auch durch die Bemühungen Lodge's,[3]), ihn mechanisch zu veranschaulichen seine Unbestimmtheit nicht. Aus Maxwell's Darlegungen geht überhaupt nicht deutlich hervor, wie weit an der elektrischen Verschiebung der Aether, wie weit Atome bezw. Moleküle daran beteiligt sind.

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Auflage 1898.

[2]) Maxwell, A treatise on electricity and magnetisme. Deutsch von Weinstein, Berlin 1883.

An elementary treatise on electricity. Deutsch von L. Grätz, Braunschweig 1883.

Föppl, A. Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität 1894. (Besonders zu empfehlen für mathematisch weniger geschulte Leser).

Boltzmann, L. Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Elektrizität und des Lichtes. 1893. (Ausführliche Literaturangaben).

Drude, P. Physik des Aethers auf elektromagnetischer Grundlage. 1894.

Wiedemann, G. Die Lehre von der Elektrizität Bd. IV.

[3]) Lodge, Phil. Mag. [5] 2, 353,524; 1876.

Er scheint allerdings vorwiegend eine elastische Verschiebung des Aethers im Auge zu haben. Die Annahme aber, dass die Elektrizität nur im Aether ihren Sitz habe, macht eine Erklärung der elektrischen Erscheinung unmöglich. Hier liegt auch der wunde Punkt der Maxwell'schen Theorie, für welche die Elektrolyse bisher ein unangreifbares Gebiet darstellte. Auch die Einführung der sog. eingeprägten d. h. von aussen hinzukommenden im System selbst nicht vertretenen Kräfte, die an sich schon eine gewisse Willkür bezeichnen, vermag die Schwierigkeit nicht zu heben. Uebrigens versagt dieser Kunstgriff auch an andern Stellen, besonders der Thermoelektrizität gegenüber.

Wenn übrigens Maxwell über das Wesen der Elektrizität fast gar keine Voraussetzungen macht, so ist dies für seine Theorie von besonderem Wert, insofern sie von den nach dem Stande unserer Kenntnisse wechselnden Vorstellungen hierüber unabhängig und daher auch nicht mit ihnen steht und fällt, sondern sie überdauert. Man kann einfach seine Gleichungen hinschreiben und sie damit begründen, dass alle Phänomene daraus in richtiger Weise folgen, wobei man die Grössen P, Q, R nach Boltzmann als die Geschwindigkeitskomponenten einer zwar unbekannten aber doch wirklich existierenden Bewegung betrachtet.

Für die Elektrolyte kommt man damit aber, wie erwähnt, nicht aus; hier ist es unerlässlich, sich über die Art der Bewegung bestimmte Vorstellungen zu machen. Dies kann natürlich nur unter sorgfältiger Benutzung des Thatsachenmaterials geschehen.

Es liegt aber zweifellos hinsichtlich der elektrischen Energie ein analoger Fall vor, wie er sich bei dem Licht und der Wärme findet, nämlich eine Wechselwirkung zwischen der ponderablen Materie und dem Aether. Auch die ponderomotorischen Wirkungen der Elektrizität würden damit zugänglicher für eine Erklärung und der Anschluss an die Aetherdrucktheorien der Gravitation von Secchi[4]) Anderssohn[5]) u. A. erreicht. Es sind die Stösse der Aetherteilchen, welche die Materie bewegen und es wäre an der Zeit die mystische unvermittelte Fernkraft oder Distanzenergie endlich definitiv abzuthun, die übrigens Newton nicht einmal gewollt hat, sondern die ihm nur von seinen kritiklosen Nachfolgern imputiert ist. Für den exakten Causalbegriff ist die Ursache einer Bewegung immer nur eine andere Bewegung. Die geläufige Definition einer Kraft als Ursache von Bewegung ist demnaeh nach Wundt[6]) nicht nur ungenügend, sondern direkt falsch.

Diese unvermittelte Fernkraft in der Elektrizitatslehre beseitigt zu haben, ist nicht das kleinste Verdienst der Maxwell'schen Theorie.

Die Beteiligung der Atome an den elektrischen Erscheinungen wird auch von anderen Forschern angenommen, ich erwähne nur Larmor[7]), welcher die polarisierten Moleküle als wirklich vorhanden annimmt, und eine ausführliche Theorie darauf aufbaut.

Da Maxwell seine Vorstellungen lediglich als mechanische Analogieen (dynamical illustration) betrachtet wissen will, so ist es durchaus statthaft, dieselben durch den Fortschritt der Kenntnisse entsprechend bessere zu ersetzen. Von ihm wird selbst eine Translation des inkompressiblen Aethers zu gewissen Zwecken angenommen. Im allgemeinen spielen aus der Hydrodynamik entnommene Vergleiche wie überhaupt in der Elektrizitätslehre eine grosse Rolle. Das Wort Kraftfluss lehnt sich direkt an die Vorstellung einer strömenden Flüssigkeit an. Die vektoriellen Grössen lassen sich überhaupt am besten in dieser Weise veranschaulichen. Dabei ist indessen zu beachten, dass die Operationen der Infinitesimalrechnung auf Grössen, welche eine Richtung haben, also Vektoren sind, sobald dies für die abhängig und unabhängig Veränderlichen alle beide zutrifft, sich nicht direkt anwenden lassen. Als Ersatz dafür hat man die Operationen der Konvergenz und Divergenz eingeführt. Es ist demnach unter dem Zeichen „div“ eine Vermehrung, unter „conv“ eine Verminderung des Kraftflusses in einem Vektorteilchen zu verstehen, während der Operator „curl“ von Maxwell sich auf die quere Verschiebung respektive Rotationsgeschwindigkeit bezieht. Ist z. B. v die Geschwindigkeit eines Punktes eines starren Körpers bei beliebiger Bewegung und u die Rotationsgeschwindigkeit, so besteht die Beziehung $u = \frac{1}{2}$ curl v.

Hydrodynamisch würde man die Divergenz als Quellen im Bette eines Wasserlaufs, die Convergenz als Versickerungen von Wasser anschaulich machen können (Föppl).

---

4) Secchi, Die Einheit der Naturkräfte.

5) Anderssohn, A. Physikalische Primiyrien der Natnrlehre. Halle 1894.

Hoffmann, Prof. D. G. Die Anderssohnsche Drucktheorie etc. Halle 1892.

Taylor, W. Kinetie theories of gravitation, Anm, Rep. Smithson. Inst. 1876.

Isenkrahe, Das Rätsel von der Schwerkraft 1879.

6) W. Wundt, Logik 2 Bd. Methodenlehre 1883. S. 365.

7) Rog. Loc. Proc. t. XLIX, p. 522 1891.

Obwohl die Maxwell'sche Theorie sowohl die unitarische als die dualistische Auffassung der Elektrizität zulässt, so sollen im Folgenden doch die Ausdrücke positive und negative Elektrizität vermieden werden, da aus früher entwickelten Gründen ihnen eine Berechtigung nicht zugestanden werden kann, auch der Ausdruck Potentialdifferenz genügend erscheint.

Die Bewegung des Aethers unter dem Einflusse der elektrischen Kraft ist wegen der enormen Geschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen eine derartige, dass ihre Wellennatur völlig verborgen bleibt. Boltzmann bezeichnet dieselbe als eine „aphote". Man kann etwa die Wirkung, welche die langsame Bewegung eines Pendels gegenüber einer rasch schwingenden Stimmgabel auf die umgebende Luft äussert, zum Vergleich heranziehen. Man hat es daher mehr mit einem Impulse, für dessen Wirkung der Ausdruck elektrische Verschiebung (Maxwell) beibehalten werden kann, zu thun. Es können überhaupt die geläufigen Ausdrücke, da sie meist allgemein gehalten sind, fast ausnahmslos beibehalten werden.

Die Art und Weise, wie sich ein einzelnes Atom diesem durch den Aether vermittelten Impulse gegenüber verhält, wird von zwei Umständen abhängen, nämlich einmal von seiner Eigenbewegung, und sodann von der Beweglichkeit, welche es nach den verschiedenen Richtungen des Raumes zeigt und die von seiner potentiellen Energie abhängt. Für den Einfluss der letzteren lässt sich der Ausdruck Koeffizient der elektrischen Elastizität von Maxwell, womit das Verhältnis von Scheidungskraft zur elektrischen Verschiebung bezeichnet wird, recht wohl anwenden. Da man den Atomen der Metalle im allgemeinen freie Beweglichkeit zuschreiben muss, so findet dieser Koeffizient hauptsächlich bei den Dielektrika, wofür er aufgestellt ist, Anwendung.

Was den Einfluss der Eigenbewegung des Atoms gegenüber dem elektrischen Antrieb betrifft, so macht sich erstere als Widerstand gegen letzteren geltend, indem das Atom nur dann ungehindert zu folgen vermag, wenn beide Bewegungen mehr oder weniger zusammenfallen. In einem Leiter wird dadurch unter allen Umständen die Fortpflanzung der elektrischen Kraft aufgehalten werden, da die gerade dem Kraftfluss entgegengesetzt oder unter einem stärkern Winkel zu seiner Richtung sich bewegenden Atome die weitere Mitteilung des Impulses verzögern.

Es folgt daraus der Satz, dass Temperaturerhöhung in metallischen Leitern den Widerstand erhöht, Abkühlung ihn herabsetzt. Die neuerdings ermöglichte Herstellung sehr niederer Temperaturen hat es gestattet, dieses Gesetz in weitem Umfang zu bestätigen. Gegen den absoluten Nullpunkt hin wächst die Leitfähigkeit in das Unendliche bei Metallen. Ob auch die durch Erwärmung vermehrte Entfernung der Atome von einander auf die Leitfähigkeit einen Einfluss hat, muss dahingestellt bleiben, da es sich nicht entscheiden lasst, ob der elektrische Impuls direkt von Atom zu Atom, oder was wahrscheinlicher erscheint, unter Vermittlung des dazwischen befindlichen Aethers weitergegeben wird. Infolge ihrer freien Beweglichkeit sind die Atome der Metalle aber auch nicht im Stande, den elektrischen Zwangszustand, der fortwährend mit ihrer Wärmebewegung kollidiert, dauernd festzuhalten. Er verschwindet ebenso rasch wie er eintritt, wobei eine entsprechende Wärmemenge dafür auftritt. Es folgen diese Resultate vorwiegend aus den Untersuchungen, welche an mittleren Leitern angestellt sind. Um den Zustand aufrecht zu erhalten, ist demnach eine dem Zerfall entsprechende fortdauernde neue Zufuhr von elektrischer Kraft nötig. Ferner geht daraus hervor, dass in einem vollkommenen geladenen Leiter eine Anhäufung von Elektrizität unmöglich ist. Diese sitzt vielmehr in der Oberfläche respektive im angrenzenden Dielektrikum. Zu erwähnen ist dabei, dass die Maxwell'sche Theorie den Uebergang zu einem anderen Medium als kontinuierlich, wenn auch nur in einer unendlich dünnen Grenzschicht, annimmt.

Die Grösse q der in der Zeiteinheit im Volumen eines Leiters entwickelten Wärme ist für einen Punkt, in welchem die Intensität des elektrischen Kraftfeldes $= h$ ist, auszudrücken durch die Formel $\frac{h^2}{\varphi}$, worin φ den spezifischen Widerstand des Leiters bezeichnet. Wird die in der Volumeneneinheit enthaltene elektrische Kraft des Feldes durch den Wert $w = \frac{h^2}{8\pi k}$ ausgedrückt $\left(\frac{1}{k} = \text{spezifischer induktive Kraft}\right)$ so gilt die Beziehung

$$q = \frac{h^2}{\varphi} = \frac{h^2}{8\pi k} \cdot \frac{8\pi k}{\varphi} = \frac{2}{\theta} \cdot w.$$

Es ist dabei θ durch $\varphi = 4\pi k \cdot \theta$ definiert und hat als ein spez. Koeffizient des Leiters zu gelten einer Zeit entsprechend.

In Worten ausgedrückt: Die elektrische Kraft w, welche unaufhörlich durch eine Kraftzufuhr von aussen erneuert wird, zerstreut sich vollständig in Wärme in einer

Zeit, die durch $\frac{\theta}{2}$ gegeben ist und welche kleiner ist als 10^{-6} Sekunde für gewisse Leiter zu sein scheint, während sie für Dielektrika den Wert von 10^{6} Sekunden und darüber erreicht. (Schwartze l. c.)

Als Resultat der Auseinandersetzung ergiebt sich, dass man den Widerstand als eine Kraft definieren kann, welche dem elektrischen Kraftfluss entgegen wirkt. Damit stimmen auch die dafür gefundenen Formeln, welche die Dimensionen einer Kraft haben.

Schwartze steht auf demselben Standpunkt, wenn er sagt: „Ebenso muss aber auch der Ohm'sche Widerstand, der ähnlich wie das Gewicht als Druck, nämlich als Gegendruck zur Stromwirkung auftritt, in einer schwingenden Bewegung der beeinflussten Kraftpunkte der betreffenden Substanz des Leitermaterials und des Aethers seinen Grund haben. Hieraus folgt aber wiederum mit Rücksicht auf das Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung, dass auch der sogenannte elektrische Strom nur als kinetischer Druck zu betrachten ist."

Zahlreiche Erscheinungen lassen sich nur in dieser Weise erklären. Ich erinnere nur an die diruptive Entladung, das Bogenlicht, die Entladung im luftverdünnten Raum etc.

Der zweite einen Widerstand bedingende Anteil der Energie des Leitermaterials, nämlich die potentielle Energie von dessen Atomen, ist zwar nicht bedeutend, bildet aber doch den Grund für die erheblichen Unterschiede, welche nicht nur die verschiedenen Metalle hinsichtlich der Leitfähigkeit, sondern auch bei Beimengung manchmal recht geringer Mengen fremder Bestandtteile aufweisen. Die Legierungen z. B. zeigen dementsprechend in dieser Hinsicht kein einfach additives Verhalten, sondern häufig eine beträchtlich geringere Leitfähigkeit, als sich berechnen lässt. Neuere ausführliche Untersuchungen über dies Verhalten hat Liebenow angestellt.

Ein wichtiges Moment für die Beweisführung ist ferner darin zu erblicken, dass die Metalle, abgesehen von sehr dünnen Schichten, sich durch Undurchsichtigkeit bis zu den höchsten Temperaturen auszeichnen. Bei den nahen Beziehungen, welche nach der elektromagnetischen Lichttheorie zwischen Licht und elektrischer Energie herrschen, kann man aus dem Verhalten gegenüber dem Licht auch auf das gegenüber der Elektrizität gewisse Schlüsse ziehen, zumal sie korrelativ sind.

Es geht daraus hervor, dass die Atome der Metalle in beiden Fällen die Bewegung des Aethers annehmen, nur dass beim Licht die Umwandlung in Wärme noch vollständiger erfolgt.

Für das Verständnis der Leitung im Dielektrikum und in schlechten Leitern allgemein kommt zunächst deren fernere Struktur in Betracht. Als Schlussfolgerung aus der Maxwell'schen Theorie sowie als Resultat der Experimente besonders von Fizeau ergiebt sich, dass der Aether nicht nur in verschiedenen Körpern, sondern in den Kristallen sogar nach verschiedenen Richtungen eine verschiedene Dichte besitzt. Klemencic hat die Aetherdichte für eine grössere Reihe von Stoffen festgestellt. Eine Dichteänderung des Aethers kann aber nur durch eine Aenderung seiner Volumenenergie, das heisst der Intensität der Bewegung seiner Teilchen zu Stande kommen, welche wiederum von der Bewegung der Atome und Moleküle abhängt. Daraus geht hervor, dass die letzteren nach verschiedenen Richtungen eine verschieden starke Bewegung haben müssen. Zu dem gleichen Resultat wurde ich in meiner Abhandlung über die Mechanik der Atome geführt, wo diese Differenzen aus den nach den verschiedenen Richtungen des Raumes ungleichen Verhalten der Anziehungskraft der Atome abgeleitet wurden. Diese ist hier also als eine durchaus vektorielle Grösse zu behandeln.

Die elektrische Verschiebung, welche die Atome eines Dielektrikums in einem elektrischen Kraftfelde erleiden, hat demnach in erster Linie die Kraft zu überwinden, welche von den Vektoren der Attraktion ausgeht. Aber ebenso wie diese von den Schwingungen des Lichtes, welches in diesen Körpern, soweit sie durchsichtig sind, fast ausschliesslich im Aether sich fortpflanzt, wenig beeinflusst wird, gilt Aehnliches auch bezüglich der elektrischen Kraft. Die Atome sind der elektrischen Verschiebung schwer zugänglich, ist sie aber eingetreten, so verschwindet sie auch so leicht nicht wieder. Ihr Auftreten bedeutet nach dem Gesagten also nichts anderes als eine Aenderung der sogenannten innern Energie, speziell auch der potentiellen. Die Dielektrika erscheinen damit den Metallen gegenüber hinreichend charakterisiert. Ihre Energieänderung ist elastischer Art, d. h. der ursprüngliche Zustand tritt wieder ein, sobald der Zwang aufhört.

Auf die bisher behandelten Medien lassen sich nun die Maxwell'schen Gleichungen ohne Schwierigkeit anwenden. Ihre Giltigkeit wird durch die von mir formulierte An-

schauung über das Wesen der elektrischen Kraft in keiner Weise alteriert, da sie ja in dieser Hinsicht von vornherein einer besondern Beschränkung nicht unterworfen sind. Anders wird dies aber, sobald man die Elektrolyte in Betracht zieht. Diese unterscheiden sich in einer Beziehung wesentlich von den bisher erwähnten zwei Arten von Substanzen, und zwar besteht die Abweichung darin, dass sie im Gegensatz zu jenen nicht als homogen gelten können. Vielmehr hat man die Lösungen etc. als gleichmässige Verteilung von leitenden Teilchen in einem Dielektrikum zu betrachten. Es sollen nun die Maxwell'schen Formeln kurz angegeben werden und zwar im Anschluss an Föppl, auf welchen ich bezüglich der Details verweisen muss, mit Hilfe der Vektor-Analysis, die gegenüber der Cartesischen Darstellungsweise solche Vorzüge besitzt, dass ihre Anwendung sich ganz von selbst empfiehlt. Daneben ist aber bei den Elektrolyten noch ein anderes Prinzip zu berücksichtigen, das sich wie folgt formulieren lässt: Wirkt auf ein System eine Reihe von Kraftimpulsen derartig ein, dass nicht alle Kraftpunkte gleichmassig beeinflusst werden, so kommt es zu Potentialdifferenzen, und das System arbeitet in sich selbst, es kommt dadurch zu Aenderungen der räumlichen Beziehungen seiner Komponenten, d. h. in diesem Falle also bei der Elektrolyse zur Abscheidung bestimmter Bestandteile.

Bevor ich auf den Vorgang der Elektrolyse in dieser Erklärung vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie naher eingehe, möchte ich noch einen Punkt näher erörtern. Man mache folgende Versuchsanordnung: Ein elektrischer Strom werde durch drei hintereinander geschaltete Zersetzungszellen, welche denselben Elektrolyten enthalten, geleitet. Man ändere den Versuch dahin ab, dass man den Strom durch eine Zelle leitet, welche durch zwei Scheidewände von entsprechendem Metall in drei hintereinanderliegende Abteilungen getrennt ist. Endlich lasse man die Scheidewände auch fort und bringe an ihrer Stelle nur zwei isolierte Metallstücke in die Strombahn der Elektrolyten. Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass alle drei Fälle zum gleichen Resultate und damit auch demselben Problem fuhren, namlich dem Auftreten von elektrolytischen Zersetzungsprodukten an den eingeschalteten metallischen Leitern.

Vom Standpunkte der Theorie der elektrolytischen Dissociation, nach welcher die Ionenladungen vom Strom unabhängig sind, muss man, um die Elektrolyse in der mittleren Abteilung zu erklären, entweder annehmen, dass hier eine Zersetzung ohne Energieaufwand stattfindet, also sich wieder in direkten Gegensatz zum Gesetz von der Erhaltung der Kraft setzen, oder man muss eine von den freien Ionen unabhängige Stromleitung zugeben, dann sind diese aber vollkommen überflüssig. Man begegnet übrigens derselben Schwierigkeit, wenn es sich darum handelt, den Uebergang der elektrischen Energie aus einem galvanischen Element in das andre zu erklären. Jedenfalls kann man sich der Einsicht nicht verschliessen, dass die Leitung im Elektrolyten denn doch in etwas anderer Weise erfolgt, als diese Theorie es annimmt.

Auch der Umstand, dass eine Elektrolyse durch minimale Ströme möglich ist, kann den geladenen Ionen nicht zur Existenzberechtigung verhelfen. Es ist hier zu erwähnen die Elektrolyse einer Metallsalzlösung zwischen Elektroden von demselben Metall, wie Kupfersalz zwischen Kupferelektroden etc. Die Annahme, dass die für die Abscheidung des Metalles an der Kathode nötige Energie an der Anode durch Auflösung desselben Aequivalents von Metall gewonnen wird, ist durchaus begründet, wie ich schon früher gezeigt habe. Ebenso wie man ein exakt gearbeitetes Rad von möglichst gleichmässiger Verteilung des Gewichts selbst bei bedeutender Schwere durch eine geringe, aber zur Ueberwindung der Reibung im Lager und des Luftwiderstandes genügende Kraft, wenn auch nur allmählich, in Bewegung setzen kann, so braucht die für eine derartige Elektrolyse nötige Energie nicht grösser zu sein, als dies die Ueberwindung des Widerstandes, dessen Aequivalent die Joule'sche Wärme ist, verlangt.

Für die Anwendung der Maxwell'schen Theorie auf die Elektrolyse sind noch einige wichtige Begriffe näher zu bestimmen und zwar zunächst der Unterschied zwischen wahrer und freier Elektrizität.

Teile ich einer in der Luft befindlichen Kugel vom Radius r eine elektrische Ladung e_w mit, so ist die Flächendichte $\frac{e_w}{4 \pi r^2}$. Diese Ladung ist die Folge einer elektrischen Verschiebung, die nicht nur an der Oberfläche stattfindet, sondern sich auch in das Dielektrikum hinein erstreckt, und zwar ist sie völlig unabhängig von der Natur des letzteren. Sie wechselt ihren Wert also auch nicht, wenn man verschiedene Medien kugelschalenförmig übereinander die geladene Kugel umgebend denkt. Beim Uebergang von einem Dielektrikum zum andern tritt

eine Aenderung der Verschiebung nicht ein. Dieselbe entspricht also völlig der wahren Ladung der Kugel. Die Quelle des Kraftflusses ist in der Ladung zu suchen, wo die Kraftlinien beginnen, div $\mathfrak{D}$ bat hier also einen positiven Wert. Ausser der elektrischen Verschiebung, welcbe als der Kapazitätsfaktor der Energie des Kraftfeldes auftritt und etwas wesentlich Neues, nur der Maxwell'schen Theorie Eigenes darstellt, kommt noch die elektrostatische Kraft $\mathfrak{E}$ in Betracht. Im Gegensatz zur Verschiebung ist diese aber vom Medium abhängig. Sie ist als die Ursache der Verschiebung anzusehen. Beide sind durch folgende Gleichung miteinander verbunden: $\mathfrak{D} = c\,\mathfrak{E}$ oder $\mathfrak{D} = \frac{K}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}$. Der in ibr vorkommende Koeffizient wird als Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Von ihm hängt der Wert der elektrostatischen Kraft ab. Diese letztere ist z. B. im Petroleum geringer als in der Luft. Man kann dann gewissermassen die wahre Ladung in zwei Teile zerlegen, einen, welcher als elektrostatische Kraft zur Geltung kommt, und einen, welcher, wenn man so sagen darf, gebunden oder latent ist. Der erstere Anteil wird als freie Elektrizität oder als freie Ladung bezeichnet. Der Kraftfluss geht wieder von der Ladung aus. Hier hat div $\mathfrak{E}$ einen positiven Wert. Es sei ρ_f die Dichte in der Raumeinheit, dann ist $\cdot \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{4\pi} = \rho_f$.

Die raumliche Dichte in dem Volumenelement d v ist $\cdot 4\pi\rho_f \cdot dv$. Für die ganze Ladung erhält man $4\pi \int \rho_f\, dv$. Dieselbe entspricht dem Kraftflusse durch die ganze Oberfläche $\int \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}\, df$; also $4\pi \int \rho_f\, dv = \int \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}\, df$. $\mathfrak{E}\,\mathfrak{N}$ ist hier das skalare Produkt zweier Vektoren und ergibt die Projektion des in der Richtung der Kraftlinien fallenden Vektors $\mathfrak{E}$ auf die Normale $\mathfrak{N}$ zum Flächenelement df, welches jede beliebige Lage haben kann: Es ist damit also der Gauss'sche Satz ausgedrückt. Da die elektrostatische Kraft vom Medium abhängt, so müssen ihre Kraftlinien an der Grenze zweier verschiedener Dielektrika ihre Dichte wechseln. Es ist hier der Sitz einer freien Ladung. div $\mathfrak{E}$ ist hier von O verschieden. Die elektrostatische Kraft wird demnach nur in einem einheitlichen isotropen Dielektrikum keine Aenderung erleiden, weil nur hier die solenoidale Bedingung, nämlich div = O, wie Maxwell dies ausdrückt, erfüllt ist. Nur in diesem Falle wird der Kraftfluss durch eine geschlossene Fläche unverändert hindurchgehn, also ebenso viel Kraftlinien ein- wie austreten.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten P_0 und P_1 ergiebt sich als das Linienintegral von $\mathfrak{E}$, nämlich:

$$-(U_0 - U_1) = \int_{P_0}^{P_1} \mathfrak{E}\, dr.$$

Indessen nur dann, wenn das Integral über eine geschlossene Kurve zu Null wird, also vom Integrationswege unabhängig ist, trifft dies zu. Dieses Integral ist $\cdot J = df \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}$. Damit es verschwindet, muss $\operatorname{curl} \mathfrak{E} = O$ sein, d. h. die Verteilung des Vektors $\mathfrak{E}$ muss eine wirbellose sein. Das ist eine notwendige und hinreichende Bedingung. Das Potential selbst ergiebt sich aus der Gleichung

$$U = \int \frac{\rho_f \cdot dv}{r}.$$

Ebenso erhält man aus der bereits erwähnten Gleichung $\frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{4\pi} = \rho_f$ den Vektor $\mathfrak{E} = \int \mathfrak{r} \frac{\rho_f\, dv}{r^3}$ unter Berücksichtigung der ebenfalls schon genannten $4\pi \int \rho_f\, dv = \int \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}\, df$. Zu erwähnen ist noch, dass $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor bezeichnet. Für die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ ergeben sich unter Berücksichtigung ihrer Unabhängigkeit vom Dielektrikum ganz dieselben Beziehungen. Die räumliche Dichte wird mit ρ_w bezeichnet und steht zu ρ_f in der Beziehung: $\rho_w = K \rho_f$.

Die Gesamtenergie T des Kraftfeldes ergiebt sich aus der Gleichung

$$dT = \frac{1}{2} \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{D}\, dv; \quad T = \frac{1}{2} \int \mathfrak{E}\,\mathfrak{D}\, dv;$$

Führt man hierin das Potential U der elektrostatischen Kraft ein, so erhält man

$$T = \frac{1}{2} \int U \cdot \rho_w \cdot dv.$$

Hieraus ergiebt sich eine wichtige Folgerung. Da U das Potential der elektrostatischen Kraft und diese der freien Elektrizität entspricht, während ρ_w sich auf die wahre Ladung bezieht, so muss man schliessen, dass die Kraft durch die Einwirkung der freien Elektrizität auf die wahre Ladung zu Stande kommt. Lässt man daher zwei geladene Körper auf einander einwirken und sei e'_f, e'_w und e''_f, e''_w die freie bezw. wahre Elektrizität eines jeden, ferner r der Abstand ihrer Mittelpunkte, so ergiebt sich die Kraftänderung d T bei einer Versehiebung um d a ihres Abstandes a zu

$$dT = -\left(\frac{1}{2} \frac{e'_f \cdot e''_w}{r^3} + \frac{1}{2} \frac{e''_f \cdot e'_w}{r^3}\right) da$$

das heisst es wirkt immer die freie Elektrizität des einen auf die wahre Ladung des andern Körpers. Indem ich micb nun vorläufig auf diese kurzen Andeutungen beschränke, will ich noch erwähnen, was

Föppl darüber äussert: »Bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens müssen wir uns damit zufrieden geben, wenn wir irgend ein mechanisches System angeben können, das uns ein übersichtliches Erfassen und Begreifen des Vorgangs bei der elektrischen Ladung in Uebereinstimmung mit den Grundlagen der ganzen übrigen Theorie gestattet. Die Möglichkeit anderer Erklärungsweisen ist ausdrücklich offen zu lassen und die Aufgabe, alle Vorstellungen, die dasselbe leisten, aufzusuchen und die stichhaltigste unter ihnen auszuwählen, der zukünftigen Entwicklung der Wissenschaft anheimzugeben.«

Ich werde von dieser Möglichkeit einer andern Erklärungsweise Gebrauch machen und muss diesthun, um überhaupt die Theorie auf die Elektrolyse anwenden zu können.

Unter elektrischer Verschiebung ist unter allen Umständen eine Energieanhäufung im Kraftfelde verstanden. Der Elektrolyt zeichnet sich nun dadurch aus, dass er in den verschiedensten Abstufungen eine Reihe von Bestandteilen enthält, die der elektrischen Verschiebung einen ganz verschiedenen Widerstand entgegensetzen. Da sind z. B. in einer Salzlösung zuerst die Metallatome, die aus früher erörterten Gründen als frei beweglich gelten müssen, aber auch die übrigen Bestandteile befinden sich unter dem Einfluss der zersetzenden Wirkung des Wassers in mehr oder weniger labilen Gleichgewicht. Darauf weist schon die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Lösungen hin. Das Zustandekommen und die Existenz irgend einer chemischen Verbindung hängt aber ganz wesentlich von ihrem Energie-Inhalte ab. Man darf daher erwarten, dass eine Energieänderung, die zudem die verschiedenen Bestandteile in ganz verschiedenen Verhältnissen trifft, weitgehende chemische Umsetzungen zur Folge haben wird, ja dass sie Verbindungen schaffen wird, die sonst garnicht existenzfähig sind. Einige derartige von etwas grösserer Dauerhaftigkeit sind die Ueberkohlensäure, die Ueberschwefelsäure, das Wasserstoffsuperoxyd etc. Ohne die Elektrolyse wäre wohl die Ueberkohlensäure kaum gefunden worden. Wer weiss, was für Verbindungen sich im Schoosse eines Elektrolyten nicht alle bilden, wovon man keine Ahnung hat, weil sie nach Aufhören des Zwanges, unter dem sie entstanden sind, d. h. bei der Stromöffnung sich sofort wieder in einfachere, stabilere umwandeln.

Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn selbst über Vorgänge, welche eigentlich ziemlich einfach sein sollten, wie z. B. die Chloratbildung bei der Zersetzung der Chloride, die Vorgänge im Bleiakkumulator etc., sobald sie genauer studiert werden, fast ebensoviel Erklärungsversuche existieren, als Autoren sich damit beschäftigt haben. Jeder halt seine Ansicht für die richtige, und bittere Fehde ist die Folge. Schliesslich hat keiner Recht, weil der Vorgang überhaupt nicht zu ergründen ist und nur Mutmassungen gestattet.

Ferner unterliegt es keinem Zweifel, dass derartige Produkte die ihnen aufgezwungene Energie bei der ersten sich darbietenden Gelegenheit wieder abgeben werden unter Rückkehr zu stabilen Verhältnissen. Dazu bietet sich aber Gelegenheit beim Zusammentreffen mit einem Leiter. Abgabe von Energie und Zerfall ist das Resultat. Wie man sieht, kann man streng im Rahmen der Maxwell'schen Vorstellung des Zwangszustandes bleiben.

Es bleibt noch die Erklärung der ponderomotorischen Wirkung, also auch der sogenannten Ionenwanderung. Dass diese eine Folge der Energieänderung infolge der elektrischen Verschiebung ebenfalls ist, steht ausser Frage. Eine Erklärung der Mechanik derselben zu geben, könnte vorläufig nur auf Grund vager Hypothesen geschehen, auf die ich lieber verzichten will.

Ueber die Elektrizitätserzeugung in einem galvanischen Elemente ist folgendes zu sagen. Zunächst mag das Zustandekommen von Stromstärke und Spannung erörtert werden. An der Anode, wo das Metall gelöst wird, ist dieser Vorgang ein durchaus ungleichmässiger. Die von der Bearbeitung herrührende verschiedene Dichte des Metalles an den einzelnen Stellen, die Beimengung fremder Bestandteile, die Einwirkung der Schwere, die weiterhin in der Lösung auftretenden Temperaturdifferenzen etc. werden bewirken, dass die chemischen Prozesse in ganz verschiedener Weise und Intensität über die Oberfläche verteilt ablaufen. Dass dadurch eine gleichmässige, schwingend verlaufende Bewegung zu Stande kommt, ist sehr unwahrscheinlich; vielmehr erscheint es geboten, die bei der Lösung jedes einzelnen Metallatoms frei werdende kinetische Energie als gesonderten Impuls zu betrachten, und da man nicht weiss, wie weit dieselbe von dem andern in Verbindung tretenden Bestandteil, also hier der OH-Gruppe, aus dem Wasser herrührt, für jede Wertigkeit einen gesonderten Impuls anzunehmen. Die Stromstärke ergiebt sich dann sehr einfach als Zahl der Impulse in der Zeiteinheit, die Spannung aus der Intensität

jedes einzelnen. Es soll dies aber nur eine mechanische Vorstellung sein, da es vorläufig nicht möglich ist, anzugeben, wie sich die einzelnen Stösse zu einer geordneten Bewegung kombinieren, andererseits man eine sehr einfache und anschauliche Vorstellung nicht nur für die Kraftfaktoren, sondern auch für das Zustandekommen des Faraday'schen Gesetzes erhält. Man bleibt dabei auch streng auf dem Boden der herrschenden Vorstellungen aus der mechanischen Wärmetheorie. Im Verhältnis zu der Langsamkeit, mit welcher die Auflösung des Metalles erfolgt, ist dabei die Fortpflanzung der einzelnen Impulse im metallischen Leiter eine so rasche, dass eine Addition und Steigerung der Intensität hier ausgeschlossen bleibt. Anders verhält sich dies bei der Fortleitung durch einen Elektrolyten, etwa ein anderes Element. Der Strom der so entstandenen elektrischen Energie werde nun dem Elektrolyten, z. B. einer Salzlösung, zugeleitet. Es sind also die Vorgänge an der Kathode zunächst zu betrachten. Es erhebt sich vor allem die Frage: Bildet sich im Elektrolyten überhaupt ein Kraftfeld? Dies muss unbedingt zugegeben werden. Beweisend hierfür sind unter Anderem die Versuche, welche gemacht worden sind, um eine Elektrolyse zu bewirken, ohne dass die Elektroden direkt in den Elektrolyten tauchten. Eine Anzahl derartiger Experimente erwähnt Wiedemann*). Die Elektroden waren teils durch die Luft, wie in den Versuchen von Lupkin, teils durch Glas bei denen von Ostwald und Nernst, von dem Elektrolyten getrennt oder es war der Elektrolyt durch eine Scheidewand von Glas geteilt wie in dem Experiment von Grove. In allen Fällen konnte deutliche Elektrolyse nachgewiesen werden. Die Annahme eines Kraftfeldes im Elektrolyten kann also keinem Bedenken unterliegen. Auch folgender Umstand spricht hierfür. Wie erwähnt, erleidet die elektrostatische Kraft an der Grenze zweier verschiedener Dielektrika eine Aenderung und ist die Grenzfläche als der Sitz einer Ladung freier Elektrizität anzusehen. Wir werden demnach an der Stelle, wo zwei verschiedene Elektrolyten aneinander grenzen, Erscheinungen besonderer Art zu erwarten haben. Diese sind auch in zahlreichen Fällen beobachtet worden. Dieselben treten dann besonders deutlich hervor, wenn die Mischung durch poröse Wände, durch einen feinen Spalt etc. verhindert wird und sind, wie nicht anders zu erwarten, von der Concentration der Kraftlinien und dem gewählten Elektrolyten abhängig. (l. c. § 781 ff.)

Infolge der Ladung der Kathode entsteht also zunächst im Elektrolyten ein Kraftfeld, bedingt durch eine Energieanhäufung vermittelst der elektrostatischen Kraft und einer durch sie aufgetretenen elektrischen Verschiebung. Am stärksten werden hiervon die leicht beweglichen Metallatome im allgemeinen betroffen. Sie treten aus ihren Verbindungen aus und werden abgeschieden.

Man sieht ferner ein, dass die Polarisation durch geringe Ströme keine Abscheidung zu bedingen braucht. Der Rückgang der elektrischen Verschiebung genügt zur Erklärung des Polarisationsstromes vollkommen.

Das Faraday'sche Gesetz folgt aus der oben erwähnten Annahme, dass die Stromstärke von der Anzahl der Impulse in der Zeiteinheit bedingt ist, welche ihrerseits von der Anzahl der in Lösung gegangenen Metallatome respektive ihrer Wertigkeit abhängt. Für die Trennung jeder Valenz ist demnach je ein derartiger Impuls nötig. Die Stromstärke muss also immer dieselbe sein. Damit die Abscheidung aber zu Stande kommt, ist auch eine bestimmte Intensität, d. h. Spannung, nötig.

Diese Vorstellung braucht nicht genau zu sein und ist es wohl auch nicht. Sie liefert aber ein ausserordentlich brauchbares mechanisches Analogon »dynamical illustration«, wie es Maxwell nennt, und hat eine solche für die Aufstellung seiner Theorie genügt, so mag sie vorläufig auch hier genügen, bis es gelingt, sie durch eine bessere zu ersetzen.

Da die Salzlösungen, wie ich früher gezeigt habe, zwei nur in losem Zusammenhang stehende Bestandteile enthalten, nämlich die Basis und die Säure, und beide wegen ihrer verschiedenen Beschaffenheit in Bezug auf Konfiguration, Bestandteile und Energieinhalt unbedingt verschieden sich der elektrischen Verschiebung gegenüber verhalten müssen, so folgt ferner das Gesetz der unabhängigen Wanderung beider Ionen — Ionen sind hier nur im Sinne von Faraday verstanden — wie es von Kohlrausch aufgestellt ist, sowie das ihrer verschiedenen Geschwindigkeit nach Hittorf, ohne Schwierigkeit. Genauere Angaben über die Mechanik dieser Vorgänge zu machen, ist bei dem jetzigen Stand unseres Wissens noch nicht möglich. Während die Metallatome oder an ihrer Stelle der Wasserstoff abgeschieden werden, erleiden

*) Wiedemann, G. Die Lehre von der Elektrizität. II. Bd. 1894, § 604 ff.

die übrigen Bestandteile nur eine Vermehrung ihres Energiegehaltes durch die elektrische Verschiebung, der teils zu Umsetzungen mehr oder weniger labiler Art führt, teils als Zwangszustand je nach dem Grade der elektrischen Elasticität zu denken ist. Der von Maxwell gebrauchte Vergleich mit einer gespannten Feder ist durchaus bezeichnend. Ferner sind dieselben aber noch mit dem aus dem Hydroxyd stammenden Sauerstoff behaftet, der in Form irgend einer mehr oder weniger zersetzlichen Oxydationsstufe darin enthalten ist. Sobald diese Produkte an der Anode anlangen, erhalten sie Gelegenheit, die überschüssig vorhandene Energie und damit auch den Sauerstoff, soweit er nur durch diese an sie gebunden ist, wieder abzugeben. Der elektrische Strom verläuft nun im Leiter weiter, um entweder weitere elektrolytische Arbeit zu leisten oder der Kathode der Batterie zugeführt zu werden, um die hier nötigen Umsetzungen vorzunehmen. Der Kreislauf ist damit geschlossen.

Die Ausdehnung dieser Vorstellungen auf die Elektrolyse in festen und geschmolzenen Elektrolyten macht keine nennenswerten Schwierigkeiten. Die Theorie der geladenen Ionen hat hier überhaupt noch keine nennenswerten Erfolge aufzuweisen.

Man gelangt somit von den zu Grunde gelegten Gesetzen und Annahmen der mechanischen Wärmetheorie sowie der Maxwellschen Theorie der Elektrizität ohne weitere Hypothesen, und das ist wesentlich zu einer durchaus befriedigenden vollständigen mechanischen Erklärung der Elektrolyse.

Freilich sind dabei die von mir erhaltenen Resultate über die Beschaffenheit der Salzlösungen sowie die Eigentümlichkeit der Metallatome eine nicht zu entbehrende Hilfe.

Die einzigen »eingeprägten« Kräfte, die nötig sind, sind die chemischen und nicht die hypothetischen hydroelektrischen. Auf die Helmholtz'sche Theorie der Doppelsichten, die übrigens von Heaviside heftig angegriffen wird, habe ich keine Veranlassung, näher einzugehen. Ihre Annahme erweist sich als überflüssig.

Ueber das merkwürdige Verhältnis der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente zu den thermochemischen Daten der chemischen Prozesse in ihnen hat Gross*) eine elegante und sehr plausible Erklärung geliefert.

*) Elektrochemische Zeitschrift. VI. Jahrgang, Heft 7, S. 137.

Ich hoffe, dass mit den gegebenen Darstellungen, wenn sie sich auch einige Modifikationen und Erweiterungen werden gefallen lassen müssen, etwas dazu beigetragen werden möge, die Kluft, welche mit der Zeit sich zwischen der Elektrochemie und der übrigen Elektrizitätslehre ausgebildet hat, zu überbrücken und dass diese Doktrin von dem toten Geleise, auf welches sie durch die Lehre von den geladenen Ionen geraten ist, wieder in richtige Bahnen gelenkt werde. Auf einige Details und weitere Ausführungen werde ich bei Gelegenheit noch näher einzugehen haben.

Unter den Metallsalzen giebt es eine Anzahl, welche sich dadurch auszeichnen, dass bei der Elektrolyse ihre Lösungen an der Kathode kein Metall, sondern Wasserstoff auftritt. Hierher gehören z. B. die Salze der Alkalien. Für solche Fälle hatte bekanntlich Daniell die Mitwirkung sekundärer Prozesse angenommen. Diese Annahme erwies sich als unhaltbar, da, wie ich früher schon auseinandersetzte, einmal die Zersetzungsspannung dem nicht entspricht und die thermochemischen Experimente kein entsprechendes Resultat ergaben. Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziation nimmt man in solchen Fällen eine Wasserzersetzung an. Dem widerspricht aber die äusserst geringe Dissoziation des Wassers, die zudem bei Lösungen sogar noch zurückgehen soll, ganz entschieden, und es offenbart sich in diesem Erklärungsversuch nur die vollständige Hilflosigkeit, mit welcher diese Theorie dem vorliegenden Problem gegenübersteht.

Nimmt man an, dass in den Lösungen die Salze aus Hydroxyd und Basis bestehen, so ergiebt sich die Erklärung sehr einfach. Von diesen beiden Bestandteilen wird bei der Elektrolyse unter gewöhnlichen Bedingungen derjenige zersetzt werden müssen, welcher die geringste Zersetzungsspannung erfordert. Das ist aber bei den Salzen der Alkalien die Säure. Elektrolysiert man also Chlornatriumlösung, so wird für gewöhnlich die Salzsäure in H und Cl gespalten. Unter Umständen werden aber beide Bestandteile zersetzt. Das an der Kathode abgeschiedene Metall okkludiert dann Wasserstoff und erhält dadurch eine schwammige oder poröse Beschaffenheit, die sich in verschiedenen Fällen sehr unangenehm bemerkbar macht. Auch die Regelmässigkeit, mit der aus komplexen Salzen die Metalle sich abscheiden, ist dadurch sehr verständlich. Wenn der Wasserstoff ausser den Metallen das einzige Element ist, welches sich an der Kathode abscheidet, so verdankt er dieses seiner

Eigentümlichkeit, dass er hier wie in einer ganzen Reihe von chemischen Prozessen unter gewissen Bedingungen ganz den Charakter eines Metalles annimmt. Diesem Umstand verdanken überhaupt nur die Säuren ihre Fähigkeit, durch den elektrischen Strom in wässerige Lösungen zersetzt zu werden.

Für gewöhnlich dürfte die Zersetzung eines Chlorides oder andren Halogensalzes sich so abspielen, dass aus dem nach Ausscheidung des Metalles bleibenden Rest — OH · HCl an der Anode unter Wasserbildung das Chlor sich abscheidet. Es sind aber auch kompliziertere Umsetzungen möglich, wie die Bildung von unterchloriger, Chlor-, ja selbst Ueberchlorsäure an der Anode beweist. Ich werde hierauf noch zurückkommen.

DR. KARL HOEPFNER †.

Am 14. Dezember starb in Denver (Colorado) in den Vereinigten Staaten nach kurzem, aber schwerem Krankenlager der durch seine zahlreichen Erfindungen auf dem Gebiete der Elektrochemie wohlbekannte Dr. Karl Hoepfner aus Frankfurt a. M. Schon in jungen Jahren widmete er sein Leben und Bestreben der Elektrochemie, als diese sich noch in dem allerersten Stadium der Entwicklung befand. Er war dazu berufen, diesem Zweige der Technik ganz hervorragende Dienste zu leisten, nach vielen Richtungen hin durch seine Entdeckungen und Erfindungen bahnbrechend zu wirken, von denen er manchen auch nach vieljährigem Kampf zu siegreicher Einführung in die Technik verhollen hat. Man kann wohl sagen, dass mit ihm weitaus der bedeutendste praktische Elektrochemiker der Jetztzeit dahingegangen ist. Eigenartig, wie sein Wirken, ist auch sein ganzer Lebensgang gewesen.

Geboren am 8. Februar 1857 in Friedrichs-Lohra am Harz, bezog Hoepfner nach Absolvierung des Gymnasiums zunächst als Student der Medizin die Pepinière in Berlin, wandte sich aber schon nach einem halben Jahre dem Studium der Geologie, Mineralogie, Physik und Chemie zu. Schon während seiner Studienzeit zog es ihn mächtig nach dem dunklen Erdteil und dieser Drang verminderte sich auch nicht durch das traurige Schicksal seines älteren Bruders Wilhelm, der, im Begriff eine Forschungsreise anzutreten, nach nur kurzem Aufenthalt an der afrikanischen Küste in Porto Novo am 7. Februar 1878 eine Beute des Fiebers geworden war. So trat dann Hoepfner schon bald nach seiner Promotion im Jahre 1882 auf Veranlassung der Reichsregierung seine erste Forschungsreise nach Südwestafrika an, um die Gebiete zwischen Mossamedes und Walfischbay geologisch und mineralogisch zu untersuchen. Er fand dort nicht nur mehrere sehr reiche Erzvorkommen — von denen namentlich die Otavi-Mine in letzterer Zeit viel von sich reden macht — sondern knüpfte auch sehr wertvolle Beziehungen zu den eingeborenen Häuptlingen an, namentlich auch zu Kamaharero, dem Oberhäuptling der Herero. Und gleichzeitig entstand schon während dieser Reise seine erste Erfindung, durch elektrolytische Zerlegung von Kochsalz oder Chlorkalium Chlor zu erzeugen und mittelst dessen die Metalle, namentlich auch das dort in den Gesteinen vielfach in feinverteiltem Zustande vorkommende Gold aus den Erzen zu extrahieren und zu gewinnen.

Gleich nach seiner Rückkehr 1883 meldete Hoepfner sein Verfahren zum Patent an, dessen praktischer Ausarbeitung und Einführung in die Technik er sich freilich vorab nicht widmen konnte, da er schon 1884 seine zweite afrikanische Reise antrat. Immerhin verdient es hervorgehoben zu werden, dass ein Duisburger Konsortium damals die technische Ausarbeitung und Verwertung der Hoepfner'schen Erfindung übernahm, und dass diese Arbeiten schliesslich die Veranlassung zu der elektrolytischen Fabrik in Griesheim und späterhin der Gründung der Gesellschaft »Elektron« wurden.

Einstweilen konnte aber Hoepfner an diesen Arbeiten keinen besonders hervorragenden Anteil nehmen; denn mittlerweile hatte Lüderitz das Territorium von Angra Pequena gekauft und Fürst Bismark sich daraufhin entschlossen, eine weitausschauende Kolonialpolitik zu beginnen.

Es war Hoepfner, der Lüderitz' Aufmerksamkeit auf die nördlich von Gross-Namaqualand gelegenen Gebiete, namentlich Herero- und Ovamboland lenkte und ihn dazu veranlasste, im Einverständnis mit der Reichsregierung eine grosse Expedition zwecks Erwerbung jener Ländergebiete dorthin zu schicken. Diese unter Hoepfners Leitung stehende Expedition, an der unter anderem auch Dr. Waldemar Belch teilnahm, ging im Mai 1884 auf der Corvette »Elisabeth« nach Südafrika ab, gleichzeitig und während eines grossen Teils der Reise zusammen mit der »Move«, die Dr. Nachtigall an die Küste von Togo und Kamerun brachte. Es wurde erst Angra Pequena, dann Walfischbay angelaufen und in langwierigen Verhandlungen mit den eingeborenen Häuptlingen, an denen später auch Dr. Nachtigall teilnahm, das erworben, was wir heute als unsere Kolonie »Deutsch-Südwest-Afrika« bezeichnen. Und dass wir diese Gebiete, welche ca. anderthalbmal

so gross sind wie Deutschland, besitzen, ist nicht zum mindesten der Initiative Hoepfner's zu verdanken.

Anfang 1885 kehrte Hoepfner nach Deutschland zurück und begab sich nun energisch an die Ausarbeitung seines Verfahrens. Ende 1885 und Anfang 1886 wurden auf den Kaliwerken zu Aschersleben die ersten Versuche in grossem Massstabe gemacht, und zwar handelte es sich hier um die elektrolytische Gewinnung der nur $^1/_{10}$% betragenden geringen Brommengen, welche in den Endlaugen der dortigen Chlorkalium-Fabrikation enthalten und bis dahin unbenutzt fortgelaufen waren.

Noch im Laufe des Jahres 1886 wurden dann in Köln a. Rh. und namentlich in Düren in der grossen Papierfabrik von Felix Heinrich Schöller & Söhne die ersten Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor aus Kochsalz begonnen. Aber Hoepfners weitschauender Blick bemerkte schon damals, dass bei der Elektrolyse der Chloride der Schwermetalle ein weit besseres pekuniäres Ergebnis zu erzielen sei, als bei derjenigen von Chlornatrium oder Chlorkalium. Und diese Erkenntnis drängte ihn auf die Gewinnung der Schwermetalle direkt aus ihren Erzen.

Schon im Jahre 1887 entstand sein neues Verfahren der Kupfergewinnung direkt aus den Erzen, mittelst Auslaugung derselben durch eine starke Lösung von Kupferchlorid und nachfolgende Elektrolyse der Lauge, ein Verfahren, das unter der kurzen Bezeichnung »Hoepfnersches Chlorür-Verfahren« weltbekannt geworden ist. Und als in demselben Jahre Werner Siemens sein unter dem Namen »Siemens'sches Sulfat-Verfahren« ebenfalls allgemein bekanntes Verfahren der Kupfergewinnung zum Patent anmeldete, zeigte es sich, dass dieses mit bereits bestehenden Patenten Hoepfner's ernstlich kollidierte. Statt sich zu streiten, zogen beide Parteien es vor, sich zu vereinigen und ihre Erfindungen gemeinsam auszubeuten, zu welchem Behufe Hoepfner als Leiter der elektrolytischen Abteilung bei Siemens eintrat. Leider währte dieses Verhältnis nur wenig länger als 1½ Jahr; dann trat Hoepfner wieder aus, inzwischen war aber gleichzeitig durch ihn und Werner Siemens ein bedeutungsvolles Verfahren entdeckt worden: die Auslaugung fein verteilten Goldes aus dem gemahlenen Gestein durch eine Lösung von Cyankalium, ein Verfahren, dass nachmals seine schönsten Triumphe in Transvaal am Rand feierte. Mit verdoppelter Energie warf sich Hoepfner nach seiner Trennung von Siemens auf die praktische Ausarbeitung seines Kupferverfahrens, es gelang ihm auch bald, eine Gesellschaft zu stande zu bringen, welche in Schwarzenberg in Schlesien eine grössere Anlage baute, die aber, kaum in Betrieb gekommen, schon wieder geschlossen werden musste, weil der Hauptbeteiligte plötzlich starb. Eine andere kleine Anlage bei Siegen kam überhaupt nicht in Betrieb, weil die Unternehmer aus Mangel an Mitteln vorher Bankrott machten.

Des weiteren erfand Hoepfner eine gegen Säure und Chlor haltbare Membrane von ausserordentlich geringem elektrischem Widerstande, die dann wieder ihrerseits ihn in Stand setzte, an die elektrolytische Zerlegung der Salzsäure heranzugehen, die er auch in zwei grösseren Anlagen in der Chemischen Fabrik Buckau bei Magdeburg und in der Papierfabrik Crollwitz bei Halle a. S. als praktisch durchführbar und lukrativ demonstrierte.

Gleichzeitig hatte Hoepfner aber auch das Problem der Gewinnung von Zink durch Zerlegung von Chlorzinklösung in Angriff genommen, es gelang ihm, diese Frage nicht nur zu lösen, sondern auch die Ursachen herauszufinden, welche die bisherigen Versuche anderer Forscher auf diesem Gebiete hatten misslingen lassen. Schon Ende 1892 hatte er so befriedigende Resultate zu verzeichnen, dass er in einer kleinen Versuchsanstalt in Eiserfeld bei Siegen sein Verfahren in technischem Massstabe vorführen konnte mit solchem Erfolge, dass ein Konsortium sich zur Uebernahme desselben bildete und zunächst in Fürfurt an der Lahn bei Weilburg eine in grossem Massstabe angelegte Versuchsstation errichtete, in der alle Details eingehend studiert und durchgearbeitet werden sollten.

Hier sah 1894 Dr. Ludwig Mond das noch erst im Anfangsstadium der Entwicklung befindliche Verfahren, das ihm so gefiel, dass er sich zur Einführung desselben auf den Werken von Brunner, Mond & Co., (Northwich Cheshire) bekanntlich der grössten Sodafabrik der Welt, entschied. Im Jahre 1897 arbeitete dort bereits eine 400 HP. Anlage und zwar mit solchem Erfolge, dass im Frühjahr 1898 die Vergrösserung derselben auf 1200 HP. beschlossen und inzwischen durchgeführt wurde. Dr. Heinrich von Miller, der bekannte Wiener Industrielle, sah das Hoepfner'sche Verfahren in Fürfurt und Northwich arbeiten und entschloss sich gleichfalls zur Einführung desselben auf seinen Werken (Erste österreichische Sodafabrik in Hruschau bei Oderberg).

Heute unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die Frage der elektrolytischen Zinkgewinnung durch Hoepfner in praktischer und rationeller Weise gelöst ist.

Kaum aber waren hier die Hauptschwierigkeiten überwunden und der Erfolg seines Verfahrens im Pinzip gesichert, so warf Hoepfner sich mit verdoppeltem Eifer auf die elektrolytische Nickelgewinnung, namentlich aus neucaledonischen Nickelerzen und canadischer Kupfer-Nickel-Matte. Auch hier führten seine Versuche zu einem rationellen Verfahren, so dass schon Ende 1893 an die Errichtung einer grösseren Versuchsanlage in Weidenau bei Siegen herangegangen werden konnte, aus der sich dann 1897 die »Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft« entwickelte, deren erste Anlage in Papenburg seit Jahresfrist in Betrieb ist und nach Hoepfner'schem Verfahren Elektrolytkupfer und Elektrolytnickel herstellt.

Im Jahre 1899 gründete Hoepfner dann noch in Hamilton (Ontario) Canada, die »The Hoepfner Refining Company«, welche sowohl Nickel und Kupfer, wie auch Zink nach seinem Verfahren herzustellen beabsichtigte. Hoepfner übernahm selbst die technische Leitung dieses Unternehmens, das ihn oft und für längere Zeit aus Europa — wo er seit 1897 in Frankfurt a. M. seinen Wohnsitz genommen hatte — weg und nach Canada rief. So war er auch Ende Oktober wieder nach Hamilton gefahren mit dem Versprechen, im Januar 1901 nach Deutschland zurückzukehren. Es hat nicht sollen sein!

In Denver (Colorado), wohin der Unermüdliche gereist war, um in jenem Silberdistrikt die elektrolytische Gewinnung des Silbers direkt aus seinen Erzen zu betreiben, wurde er Anfang Dezember vom Typhus ergriffen, dem er trotz der grössten Bemühungen der ihn behandelnden 5 Aerzte nach wenigen Tagen zum Opfer fiel.

Er ist dahin gegangen, in der Blüte seiner Jahre, im 44. Lebensjahr, herausgerissen aus einer unverminderten schopferischen Thätigkeit und zu einer Zeit, wo er gerade anfing, die Früchte seiner rastlosen 17jährigen elektrolytischen Thätigkeit endlich zu geniessen.

Wie alle genialen Geister besass auch Hoepfner einen stark ausgeprägten Charakter, in dem sich energischer, zielbewusster Wille mit unglaublicher Zähigkeit paarte; von einer einmal gefassten Idee war er kaum wieder abzubringen und versuchte, trotz vielfacher Misserfolge, von Zeit zu Zeit immer wieder doch noch zum Ziele zu gelangen, wobei seine Beharrlichkeit und Ausdauer häufig genug von Erfolg gekrönt war.

Was Hoepfner geleistet hat, namentlich in Bezug auf Gewinnung von Chlor, Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Blei und Zink, das hat seinen Namen in den Annalen der chemischen Technologie und speziell derjenigen der Elektrochemie mit unvergänglichen Lettern eingegraben.

Im persönlichen Umgang war er heiter und liebenswürdig; obwohl nicht verheiratet, verstand er es im Verein mit seiner Schwester den ihn besuchenden Freunden den Aufenthalt in seinem stets offenen und gastfreien Hause angenehm und gemütlich zu gestalten Er selbst sagte oft scherzend: »Ich habe keine Zeit zum Heiraten«. Um so bewundernswerter war deshalb seine liebevolle Fürsorge für das Wohl seiner Geschwister, die heute tiefes Leid tragen um ihren treuesten Freund und Berater.

Frankfurt a. M.

Dr. Waldemar Belch.

REFERATE.

Die elektrolytische Darstellung des Kaliumchlorats (M. André Brochet, L'Elektrochémie 1900. 55).

In einer früheren Abhandlung wurden einige Resultate veröffentlicht, die man beim Elektrolysieren einer Chlorlösung bei Gegenwart des Chromates erhielt. Der vorliegende Aufsatz soll sie vervollständigen durch einige Bemerkungen über die Darstellung des Kaliumchlorats

Mit einer nur 1°/₀ Kalium enthaltenden Losung kann man 1° bei der Chlorbestimmung nicht überschreiten; dagegen kann man mit einer Losung, die etwas Bichromat enthält und also schwach angesäuert ist, bis zu 7,3° kommen.

Im allgemeinen haben die Rendementskurven bei einer schwachsauren oder alkalischen Losung den analogen Verlauf.

Nach Oettel kann das Chlorat primär und sekundär gebildet werden. Nach meinen Untersuchungen kann ich die Theorie von Oettel und die Bemerkungen von Förster über die Elektrolyse der alkalischen Chlorverbindungen durch die folgenden Schlüsse vervollständigen.

a. Kalte Kaliumchloridlösung (schwachsauer oder alkalisch).

1. Das Chlorat bildet sich immer durch Sekundäreaktion; das Resultat der Elektrolyse ist nur Hypochlorit.

2. Dies Hypochlorit bildet sich unter Benutzung der gesamten im Apparat gelieferten Elektrizitätsmenge.

3. Das Hypochlorit wird zum grossen Teil reduciert. Das Hinzufügen von Chromat verhindert in gewissen Fällen diese Reduktion.

4. Wenn das Hypochlorit eine gewisse Concentration erreicht, wandelt es sich dementsprechend in Chlorat um.

5. Die Oxydation des Hypochlorits erfolgt unter Entwicklung von Sauerstoff.

Die Umwandlung des Hypochlorits in das Chlorat unter Verlust von Sauerstoff ist noch nicht völlig aufgeklärt. Es scheinen dabei mehrere Reaktionen gleichzeitig nebeneinander zu verlaufen.

Folgendes ist noch zu bemerken: Elektrolysiert man eine neutrale Kaliumchloridlosung, zu der man Chromat hinzugefügt hat, so geht die ursprüngliche Orangefarbe in Gelb über; die Losung, sich selbst überlassen, nimmt schliesslich wieder die erste Farbe an.

Die Chromsäure giebt neutrales Chromat, indem sie unterchlorige Säure in Freiheit setzt. Die unterchlorige Säure bedingt die Umwandlung des Hypochlorits in das Chlorat oder vielmehr sie oxydiert sich selbst, indem sie Chlorsäure giebt, welche wiederum eine neue Menge unterchlorige Säure in Freiheit setzt und so fort, solange Hypochlorit da ist. Wenn schliesslich alles umgewandelt ist, verdrängt die Chlorsäure die Chromsäure und die Flüssigkeit nimmt die ursprüngliche orange Farbe wieder an.

b. Alkalische Kaliumchloridlösung (schwach sauer oder alkalisch).

Unter diesen Bedingungen verläuft der Prozess identisch, mit dem Unterschied, dass die Umwandlung leichter vor sich geht. Hypochlorit bleibt immer in Lösung.

c. Alkalische Kaliumchloridlösung. Wie im vorhergehenden Fall ist die Bildung leichter. Nach Oettel findet eine direkte Bildung des Kaliumchlorats statt; nach Förster ist das Chlorat unter diesen Bedingungen nur ein Resultat der primären Wirkung. Die Meinung des Verfassers geht dahin, dass die primäre Bildung nicht stattfindet und dass das erhaltene Produkt in allen Fällen nur Hypochlorit ist. Ueber diese Frage werden noch Veröffentlichungen folgen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. — James Hargreaves in Farnworth-In-Widnes, Lancaster, England. — D. R. P. 111289.

Bei der Herstellung dieser Diaphragmenelektrode wird ein Drahtgewebe oder eine perforierte Metallplatte *a* fest ausgestreckt und mit einer breiartigen, porösen oder schwammigen Substanz *b*, z. B. Thon, Papier, bedeckt, die geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Hierauf wird eine dünne Lage aus hartem Material *c*, z. B. Portlandzement o. dgl. aufgelagert und schliesslich eine Deckschicht *d* aus weichem oder porösem Material wie Asbest, Schlackenwolle, Thon, oder am vorteilhaftesten ein Material aus Asbest und Kalk, der

Fig. 78.

durch Sättigung mit einer Natriumsilikatlösung gehärtet wird, angeordnet. Das so geschichtete Diaphragma ist auf der einen Seite dicht, auf der anderen porös.

Eine derartige Diaphragmenelektrode zeigt namentlich durch die Anordnung der Schicht *b* einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Sobald nämlich dieses Material nachträglich entfernt wird, besitzt zwar das Diaphragma die äusseren Formen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Flüssigkeit (Elektrolyt) durch kapillare Attraktion gefüllt ist. Es wird hierdurch genügend freier Durchgang für Wasser aus dem kondensierten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilauge benutzt wird. Wo dieser Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die Lauge infolge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet und die Kohlenanode zerstört. Die sich bildende Kohlensäure mischt sich mit dem Chlor. Das im Kathodenraum befindliche Alkali wird auch verschlechtert, weil das Salz, das vom Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Produkt weniger rein und in geringerer Ausbeute gewonnen wird.

Ueberzug für den gleichzeitig zur Stromableitung dienenden Masseträger von Sammlerelektroden. — V. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co. in Hamburg. — D. R. P. 111404.

Der die wirksame Masse aufnehmende Masseträger wird mit einer Mischung von Kautschuk, Schwefel und Graphit überzogen, indem diese im knetbaren Zustande auf den Masseträger aufgetragen und darauf vulkanisiert wird. Zur besseren Versteifung des Masseträgers können ferner Rippen aus Hartgummi an dem Ueberzuge angebracht werden.

Isolationsplatte für Sammlerelektroden. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. — D. R. P. 111405.

Die Sammlerelektroden werden durch Platten aus Luffah von einander getrennt. Die Platten werden vorher zusammengepresst, damit sie sich später bei ihrem Aufquellen durch den Elektrolyten dicht an die Elektroden anlegen. Die Luffahplatten haben gegenüber Isolationsplatten aus anderen Stoffen den Vorzug, dass sie ihre Elastizität beim Gebrauch nicht verlieren und ausserdem durch den Elektrolyten nicht beschädigt werden.

ALLGEMEINES.

Eine wirksame Goldlösung für elektrische Vergoldung erhält man nach dem »Journal der Goldschmk.« durch Auflösung von 5 T. reinen Goldes in 23 Teilen Königswasser, 18 Teilen Salzsäure und 5 Teilen Salpetersäure. Man dampft sie zur Krystallisation ein und löst die Krystalle in 500 Teilen destillierten Wassers. Zur Ausfällung des Goldoxyds benutzt man eine Lösung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit und wäscht den Niederschlag gut aus. Das Goldoxyd bringt man mit je 62 Teilen reinen Cyankaliums und destilliertem Wasser zur Lösung auf $1^1/_2$ l. Zur Verwendung erhitzt man diese auf ungefähr 70 Grad C. Als Anode benutzt man eine Goldplatte von mindestens $7^1/_2$ g. Diese Methode soll schöne starke Vergoldungen ergeben.

Isolier-Lacke. Die ununterbrochen steigende Entwicklung der Elektrotechnik und der damit verbundenen Draht- und Kabelfabrikation hat natürlich auch das Bestreben mit sich gebracht, die Herstellung der elektrischen Leitungen zu verbilligen.

Es ist allbekannt, dass die Fortleitung des elektrischen Starkstromes in unterirdischen oder unter Wasser befindlichen Leitungen — Kabel genannt — vor sich geht. Diese Kabel müssen mit Rücksicht darauf, dass

ebenso das Wasser, wie die feuchte Erde, gute Leiter der Elektrizität sind, sehr gut isoliert werden. Aber nicht nur bei diesen ist dies der Fall, sondern auch bei oberirdischen Leitungen, mit denen Menschen oder Tiere in Berührung kommen, oder die durch andrre Zufälle gefährlich werden können. Zu dieser Isolation galt es zunächst ein Material zu gewinnen, welches genügende Widerstandsfähigkeit gegen den elektrischen Strom besitzt, um ein Ablenken sicher zu verhindern. Werner Siemens fand dies im Jahre 1846 zuerst in der Guttapercha und entdeckte gleichzeitig eine Maschine, welche die Guttapercha ohne Naht und Spalt um den Leitungsdraht presste. In der Guttapercha hat man insofern ein gutes Isoliermaterial für Unterwasser- und unterirdische Kabel, als sich dieselbe im Wasser und in der feuchten Erde nicht verändert und ihre Eigenschaften unbegrenzte Zeit erhält, während sie für Leitungen, welche trocken oder unbedeckt liegen, nicht gut zu verwenden ist, da sie an der Luft oxydiert und hart wird. Sie bekommt dabei Risse und Sprünge, und das Isolationsvermögen geht verloren. Man ist daher gezwungen, andere Mittel anzuwenden, und so wurden die mannigfachsten Ersatzmittel geschaffen. So mischte man 2 Teile Guttapercha mit 1 Teil Holzteer, indem man dieses Gemisch erhitzte und gut durcheinander rührte. Diese Mischung nennt man Chattertons compound. Auch verwendet man Kautschuk, hauptsächlich in Verbindung mit Guttapercha, da ersterer für sich allein schwerer verwendbar sein soll. Da man jedoch immer mehr nach billigerem Material verlangte, zudem auch zahlreiche andere Verwendungszwecke auftauchten, so wurden die sogenannten Isolierlacke geschaffen, welche ein vollkommenes Isolationsvermögen besitzen und sehr elastisch sein müssen. Die Fabrikation derselben liegt in den Händen der Lackfabrikanten.

Zum Isolieren von Unterwasserkabeln sind diese Ersatzmittel nicht zu verwenden, da es hierbei auf grösste Zuverlässigkeit ankommt, und nur die gute Guttapercha Anwendung finden kann. Zum Isolieren von Landkabeln und oberirdischen Leitungsdrähten, sowie zum Anstreichen von Garniturteilen, elektrischen Maschinen etc. eignen sich die künstlichen Ersatzmittel jedoch sehr gut und kommen heute auch in grossem Maassstabe zur Anwendung.

Nachstehend einige Vorschriften für Isolierlacke für Erdkabel und blosliegende Starkstromleitungen: a) 2 Teile deutscher Asphalt wird mit 0,4 Teile Schwefel zusammen geschmolzen, 5 Teile Leinölfirnis, Leinöl oder Baumwollsamenöl hinzugefügt, dann 5—6 Stunden auf 160° C. gehalten, hierauf nach Bedarf Terpentinöl hinzugegossen. b) 3 Teile Elaterit werden mit 2 Teilen Leinölfirnis 5—6 Stunden auf 200° gehalten, dann 3 Teile deutscher Asphalt geschmolzen, beide Massen zusammengegossen und abermals 3—4 Stunden auf 200° C. gehalten, dann 1 Teil Leinölfirnis und nach Bedarf Terpentinöl zugesetzt.

Isolierlacke für Dynamomaschinen und Leitungen mit schwacher Stromspannung: a) 4 Teile Schellack, 2 Teile Sandarac, 2 Teile Leinöl- oder Holzölsäure, 15 Teile Alkohol. b) 4 Teile Schellack, 4 Teile Sandarac, 1 Teil Elemi, 20 Teile Alkohol.

(Gummi-Zeitung.)

Reinigung von Nickelgegenständen. Man legt dieselben 5—6 Sekunden lang in eine Mischung von 50 Teilen Alkohol und 1 Teil Schwefelsäure; dann wird mit Wasser abgewaschen, mit Alkohol abgespült und mit Leinwand getrocknet. Gelb gewordene oder fleckige Nickelwaren werden hierdurch besser als durch andere Putzmittel wieder wie neu.

(Pat. Steiger-Dleziker, Zürich.)

Eine internationale Einigung über die künftig allgemein anzuwendenden Abkürzungen bei allen Massangaben nach metrischem System ist durch das Internationale Komitee für Gewichte und Masse erzielt worden. Danach werden folgende Abkürzungen eingeführt:

Längen: Kilometer km, Meter m, Decimeter dm, Centimeter cm, Millimeter mm, Mikron μ.

Flächen: Quadratkilometer km², Hektar ha, Ar a, Quadratmeter m², Quadratdecimeter dm², Quadratcentimeter cm², Quadratmillimeter mm².

Volumen: Kubikmeter m³, Kubikdecimeter dm³, Kubikcentimeter cm³, Kubikmillimeter mm³.

Rauminhalt: Hektoliter hl, Dekaliter dal, Liter l, Milliliter ml, Mikroliter λ.

Gewichte: Tonne t, Kilogramm kg, Gramm g, Decigramm dg, Centigramm cg, Milligramm mg, Mikrogramm γ.

Von selbst in Gang geratene Maschinen. Ein merkwürdiger Vorfall ereignete sich in der Kautschukwarenfabrik von Rudolf Hansel & Söhne in Wien. Gegen 3 Uhr morgens setzten sich sämtliche elektrisch betriebene Maschinen von selbst in Gang. Der Portier verständigte telephonisch die Polizei, und diese benachrichtigte die Feuerwehr, deren Mannschaft durch die Fenster in die dunklen menschenleeren Räume drang, wo alle Maschinen arbeiteten, Schwungräder schwirrten und Apparate klapperten. Nach grosser Mühe gelang es, die Dynamomaschine zum Stillstand zu bringen. Nach Aussage von Fachleuten dürfte ein Kurzschluss die Maschine in Betrieb gesetzt haben. Es bestand die Gefahr eines Brandes durch das eventuelle Heisslaufen eines Lagers.

GESCHÄFTLICHES.

Der 5000ste Kessel wurde blumenbekränzt in der Sudenburger Kesselschmiede der bekannten Lokomobilen-Fabrik **Garrett Smith & Co.**, Magdeburg, in den letzten Tagen verladen. Die Fabrik ist, was unsere Leser interessieren dürfte, die älteste Lokomobilen-Fabrik Deutschlands, die — im Jahre 1861 gegründet — sich vom bescheidenen Umfange zu einer der grössten Spezialfabriken entwickelt hat und nahezu 1000 Arbeitern Beschäftigung gieht.

In den ersten 25 Jahren 1861—1885 wurden 1000 Lokomobilen, in den folgenden 15 Jahren 1885—1900 wurden 4000 Lokomobilen von ihr fertiggestellt. Gegenwärtig beträgt die Leistungsfähigkeit der Fabrik täglich 2 Lokomobilen im Werte von 12—15000 Mark, entsprechend einem Jahresumsatze von ca. 4 Millionen Mark, so dass die heutige Leistung gegen den Durchschnitt der ersten 25 Jahre 15fach gesteigert ist. Für die Vorzüglichkeit ihrer Fabrikate spricht der Umstand, dass die Firma in der Zeit ihres Bestehens über 150 goldene und silberne Medaillen, erste Preise etc. erhalten hat und zuletzt auf der Weltausstellung in Paris durch Verleihung von 2 goldenen Medaillen ausgezeichnet wurde.

Die Fabrik für sämtliche chemischen, pharmaceutischen, technischen und bakteriolo-

gischen Apparate von Julius Schober, Berlin SO., versendet ihr neues Preisverzeichnis von 1901. Die Firma liefert von den einfachsten Apparaten ab, wie Abdampf-Schaber, Aeolipilen mit radikaler, schräger und horizontaler Flamme, Aspiratoren, Gasometer, Blasebälge in den verschiedensten Ausführungen, Gasbrenner in jeder Façon, Kühlapparate aller Systeme, Stative, Elemente u. s. w. bis hinauf zu den kompliziertesten Apparaten für chemische oder bakteriologische oder sonstige Zwecke. Für chemische Laboratorien, Versuchsanstalten etc. wird der neue Katalog zur Anschaffung von Apparaten ein vorzüglicher Wegweiser sein.

Der „Gnom"-Kalender für 1901 von Gustav Kleemann, Hamburg, ist soeben erschienen (Interessenten zur gefl. Mitteilung.)

Totonit, ein neues technisches Material. Immer weiterer Vollendung, immer höherer Vollkommenheit schreitet die Technik in all ihren vielgestaltigen Formen entgegen, und mit jedem Schritt, den sie vorwärts thut, wachsen die Anforderungen, die sie an die ihr dienenden Hilfsmaterialien stellt. Kaum eine andere Industrie steht in dieser Hinsicht in so engem Zusammenhange mit der Entwicklung der Technik, wie die Fabrikation der Kautschukwaren. Ist es doch anerkannte Thatsache, dass nur durch den Kautschuk und seine wichtigen Eigenschaften die heutige Höhe vieler technischer Zweige erreicht werden konnte. Aber nicht die tote Kautschukmasse an sich war es, welche diese Bedeutung erlangte, es war das Genie, das rastlose Streben der Fabrikanten nach immer grösserer Vollkommenheit, nach immer höherer Leistungsfähigkeit ihrer Erzeugnisse. Mit den rapid steigenden Ansprüchen der Technik, die noch erschwert wurden durch die grossen kommerziellen Wertverschiebungen der letzten Jahre, wuchsen auch die Leistungen der Gummibranche in gleichem Masse, und auf dem Gebiete der technischen Hilfsmaterialien wurden hoch beachtenswerte Resultate gezeitigt. Es sind heute Gummiqualitäten im Handel, die turmhoch über dem einfachen Material früherer Jahre stehen und die den schwierigen Anforderungen und den vielseitigen Zwecken der heutigen Technik gewiss zu entsprechen vermögen.

Unter diesen erstklassigen Materialien eine hervorragende Stelle einzunehmen und für viele neue Fortschritte bahnbrechend zu wirken, ist zweifellos das »Totonit« berufen, das von der Firma »Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.-G., Hamburg«, auf den Markt gebracht wird und sich unter den schwierigsten Anforderungen und gegenüber den höchstgestellten Ansprüchen bereits in vorzüglicher Weise bewährt hat.

»Totonit« ist kein Kind des Tages, es verdankt nicht dem blinden Zufall, dem kenntnislosen Experimentieren seine Entstehung. In langwierigen, sorgfältigen Untersuchungen der mannigfachen Einwirkungen, die den Kautschuk in seiner Anwendung treffen, in berechnender Erwägung aller Phasen des Betriebes, in aufmerksamer Berücksichtigung jedweder Umstände, die für den Stoff selbst, wie für die mit ihm in Berührung kommenden Agentien nur in Frage kommen können, ist seine Zusammensetzung entstanden. — Und als sie gefunden war, hat man sich nicht begnügt mit dem vermutlich Errungenen, sondern man hat das Produkt den schärfsten Proben in der Wirklichkeit unterworfen, man hat geprüft und verbessert, bis etwas absolut Vollkommenes erreicht war. Dies selbstredend innerhalb der Grenzen, die jedem organischen Gebilde und industriellen Erzeugnis gezogen sind. Anforderungen, die das überhaupt Erreichbare überschreiten, vermag natürlich kein Produkt zu erfüllen. So kann man z. B. eine Gummiqualität erzeugen, die grosser Hitze widersteht, aber einen unverbrennlichen Gummi giebt es natürlich nicht.

Totonit ist kein künstliches chemisches Produkt, kein Konglomerat heterogener Stoffe, es ist ein einfaches, natürliches Produkt, das seine Vorzüge lediglich seiner sorgfältigen, genau berechneten Herstellungsart und der Reinheit und Zweckmässigkeit der verwandten Stoffe verdankt. Es besteht aus einem vorzüglichen, besonders für den Zweck ausgewählten und zweckentsprechend präparierten Kautschuk, dem, ausser dem Vulkanisationsschwefel, nur die für den jeweiligen Verwendungszweck erforderlichen Mineralien beigemengt sind. Totonit darf somit den Anspruch auf das höchste Interesse aller technischen Kreise erheben. Es bildet innerhalb der mannigfachen technischen Hilfsmaterialien gewissermassen einen Universalstoff, der die verschiedensten Vorzüge, welche an derartige Produkte gestellt werden, in sich vereinigt.

Von den guten Eigenschaften des Totonits seien hier folgende erwähnt: Der Stoff zeigt höchste Elastizität, die unter allen Verhältnissen gleichbleibt, er behält seine Weichheit unter allen Ansprüchen des technischen Betriebes (unverständige Behandlung natürlich ausgeschlossen). Totonit ist unempfindlich gegen sehr hohe Temperaturen, es erträgt trockene Hitze bis zu 150° ohne wesentliche Veränderung. Es wird durch heisses Wasser und unter hochgespanntem Dampf nicht verändert, es hat sich als Dichtungsmaterial bei 12 Atm. Dampfdruck vorzüglich bewährt. Totonit zeigt gegen mineralische und organische Säuren enorme Haltbarkeit. Es wird nur durch ganz konzentrierte Säuren zerstört, die überhaupt jede organische Substanz anlösen. Ebenso zeigt es gegen Fette und Oele eine äusserst geringe Empfindlichkeit, es wird selbst durch Petroleum, Benzin und andere Lösungsmittel erst nach Monaten zerstört. Totonit ist unempfindlich gegen Natron-Kalilauge, Ammoniak und Alkohol.

Diese hervorragenden Eigenschaften des Totonits, zu denen noch grosse Unempfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen und manche andere Vorzüge kommen, machen das Produkt für die zahlreichsten technischen Zwecke in hohem Masse verwendungsfähig, und lässt sich dasselbe zu allen technischen Bedarfsartikeln verarbeiten. Seine enorme Widerstandsfähigkeit wurde nicht nur im Laboratorium erprobt, sondern hat sich auch bereits jahrelang in grossen, höchste Anforderungen stellenden Betrieben, in Fabriken, bei Behörden etc. bewährt.

Besonders bewährt hat es sich als Dichtungsplatte für Flanschen, Cylinderdeckel etc., sowohl gegen hochgespannten Dampf, wie gegen Säuren, Ammoniak etc.; Klappen für Dampf- und Luftpumpen, für Pulsometer und ähnliche Maschinen; Schläuche für Wein, Bier, Säure, Oel, Dampf, Gas etc. Ausser diesen Hauptverwendungszwecken ist Totonit überall da zu gebrauchen, wo hohe und dauernd bleibende Elastizität, grosse Haltbarkeit und bedeutende Wirksamkeit in Frage kommt. Totonit ist ausser für alle Dampfbetriebe namentlich wichtig für chemische Fabriken, Zucker- und Oelraffinerien, Brauereien, Gas- und Wasserwerke, Maschinenfabriken, Berg- und Hüttenwerke, Schiffswerften etc.

Das neue Produkt der Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon, A.-G., Hamburg, ist zudem ein preiswertes Material; es ist nicht »billig« im landläufigen Sinne dieses Wortes, sondern es ist billig durch seine Vorzüge im Gebrauch, durch die Sicherheit des Betriebes und seine lange Haltbarkeit.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 12. 1. März 1901.

ÜBER DIE KONZENTRATION BEI DEN ELEKTRODEN IN EINER LÖSUNG MIT SPEZIELLEM BEZUG AUF DIE ENTSTEHUNG VON WASSERSTOFF, DER DURCH DIE ELEKTROLYSE EINES GEMISCHES VON KUPFERSULFAT UND SCHWEFLIGER SÄURE FREI GEMACHT WIRD.

Von *H. J. S. Sand.*

Ieh habe die folgenden Untersuehungen zu dem Zweeke angestellt, um eine Formel zu finden, welehe die Konzentration bei den Elektroden in einer Lösung eines einzigen Salzes oder eines Gemenges ausdrüeken soll. Bei der Lösung eines Salzes allein, bei der die Uebergangswerte von Hittorf konstant sind und bei der die Diffusion nach dem Fiek'sehen Gesetze vor sich geht, wobei das Metall gleiehmässig auf der Elektrode niedergeschlagen wird und wo keine Nebenströme stattfinden, kann man die Rechnung nie theoretisch ausführen.

Ich nehme an, dass die Lösung in einem unbegrenzten zylindrisehen Gefässe sich befindet, dessen Seite durch die Elektrode gebildet wird, und bezeichne die in Aequivalenten pro Volumeneinheit gemessenen Konzentrationen mit e (die gleichförmige Anfangskonzentration sei c_0), die Entfernungen der Elektroden mit x, die Zeit von Anfang des Versuehes mit t, die konstante und gleiehförmige Dichtigkeit des Anions und Kations mit n_a und n_c, den Diffusionskoeffizienten des Salzes mit l_c, die Konstante Faraday's von 96540 Coulomb mit g und das Aequivalent mit f. Alsdann führt die Lösung zu folgenden Gleiehungen:

$$\frac{i\,n}{f} - \frac{i\,(1 - n^c)}{f} = k\,\frac{d_e}{d_x} \qquad \text{für } x = 0,$$

$$c = e_0, \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = \infty \quad \text{für } t = 0,$$

$$\frac{\delta e}{\delta t} = k\,\frac{\delta^2 e}{\delta x^2};$$

das Integral dieser Gleiehung ist

$$e = c_0 - \frac{i\,n_a}{f\sqrt{\pi k}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}}\, e - \frac{x^2}{4\,k\,t}$$

und für die Konzentration in der Elektrode hat man

$$\text{(I)} \qquad c = c_0 - \frac{2\,i\,n_a}{\sqrt{\pi f}} \sqrt{\frac{t}{k}} \text{ oder}$$

$$\text{(Ia)} \qquad e = c_0 - \frac{2i\,(1 - n_c)}{\sqrt{\pi f}} \sqrt{\frac{t}{k}}$$

Ich habe diese Formel als Basis einer Methode angewandt, um den Diffusions-Koeffizienten des Kupfersulfates zu bestimmen.

Bei einem Gemisch halte ieh es augenblicklich für unmöglich, die Konzentration der Lösung in den Elektroden genau theoretisch zu berechnen. Ich habe indessen den Ausdruck der oberen und unteren Grenze erhalten, zwischen denen die wahre Kon-

zentration sich befinden muss, und ich habe diese Ausdrücke angewandt, um die Grenzen der Zeit zu berechnen, welche verfliessen muss, bis die Konzentration in den Elektroden einer sauren Kupfersulfatlösung null wird, wenn das Kupfer allein niedergeschlagen wird.

Die erhaltenen Werte wurden mit der Zeit verglichen, welche verfliesst, bis der Wasserstoff in denselben Lösungen frei zu werden beginnt, wenn sie durch einen konstanten Strom elektrolysiert werden, ohne dass Nebenströme in der Flüssigkeit vorhanden sind. Als Resultat hat sich ergeben, dass diese Zeit sich stets zwischen den theoretischen Grenzen befindet, was beweist, dass das Freiwerden in den Grenzen, die ich habe erreichen können, erst stattfindet, nachdem das Kupfer aus dem Teil der mit der Elektrode in Berührung stehenden Flüssigkeit verschwunden ist. Ich habe auch die Gleichung Ia verallgemeinert, indem ich mit n_c den Uebergangswert des Kupfers in der untersuchten Lösung bei Anfang des Versuches gab, und ich habe mit dieser Formel die Zeit berechnet, welche verfliesst, bis die Konzentration des Kupfers in der Elektrode Null wird. Die folgenden Tabellen, welche die Resultate einiger Versuche enthalten, beweisen, dass diese Werte mit den obenerwähnten experimentellen Zahlen ziemlich gut übereinstimmen; es ist also wahrscheinlich, dass die Formel Ia angewandt werden kann, um mit genügender Genauigkeit für viele Anwendungen die Konzentration in den Elektroden zu berechnen, und zwar sowohl für ein Gemisch wie für ein einziges Salz.

Tabelle I.

Konzentration der Flussigkeit $\begin{cases} Cu = 0{,}06618 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \\ H_2SO_4 = 0{,}0275 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \end{cases}$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte		
Dichtigkeit i des Stromes in $\frac{\text{millamp}}{\text{cm}^2}$	Beobachtungszeit, verbessert bis 18°, in Sekunden	Zeit nach Gleich. Ia $t = \frac{1923}{i^2}$	Theoret. obere Grenze der Zeit $t = \frac{265}{i^2}$	Theoret. untere Grenze der Zeit $t = \frac{141}{i^2}$
0,304	2299	2084	2868	1528
0,315	2253	1938	2671	1421
0,400	1203	1202	1656	881
0,581	621	570	785	418
0,718	378	373	514	274
1,099	166	159	219	117
1,621	78	73	101	54
1,576	26	29	40	21

Tabelle II.

Konzentration der Flüssigkeit $\begin{cases} Cu = 0{,}1483 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \\ H_2SO_4 = 0{,}1804 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \end{cases}$

		$t = \frac{925}{i^2}$	$t = \frac{1064}{i^2}$	$t = \frac{691{,}5}{i^2}$
0,575	2970	2801	3218	2094
0,795	1580	1463	1684	1093
1,051	888	839	963	627
1,691	357	323	372	242
2,64	140	133	153	99
4,03	63	57	66	43

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass es möglich sein muss, die Entstehung von Wasserstoff während der Elektrolyse einer sauren Kupfersulfatlösung zu verhindern, wenn man die Flüssigkeit stark schüttelt, selbst für den Fall, wo der Wasserstoff augenblicklich erzeugt zu werden scheint, wenn man nicht schuttelt. Ich habe mit einem speziell dazu konstruierten Apparate Versuche angestellt, um diesen Schluss zu beweisen, und habe z. B. gefunden, dass man in einem Fall, wo 61 statt 100 während der ersten Minute freigewordene Aequivalente im Wasserstoff vorhanden waren, die Entstehung dieses Gases vollständig durch ein kräftiges Schutteln der Flüssigkeit verhindern konnte. Es ist durch dieses Resultat augenscheinlich, dass die Versuche, bei denen das Verhältnis zwischen der Menge an Wasserstoff und an freigewordenem Kupfer durch verschiedene Dichtigkeiten des Stromes bestimmt wird, da diejenigen von Houllevigne (Ann. Chim. et Phys., 7. série t. II, p. 351; 1894) sehr beträchtlich durch die Natur des Gefässes, in welchem die Elektrolyse stattfindet, beeinflusst werden und verschieden sein müssen, je nachdem die Gefässe gut oder schlecht dazu geeignet sind, um die Bildung von Nebenströmen in der Flüssigkeit zu erleichtern.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

b. Akkumulatoren.

Von den wissenschaftlichen Untersuchungen über den Bleiakkumulator ist ausser den schon angeführten noch eine sehr interessante Arbeit über den Temperaturkoeffizienten des Akkumulators von F. Dolezalek[78]) zu erwähnen. Im Gegensatz zu Streintz, der dem Akkumulator einen positiven Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft, unabhangig von der Säurekonzentration, zuweist, kommt Verfasser durch theoretische Ueberlegungen zu dem Schluss, dass der Temperaturkoeffizient unter einer bestimmten Säurekonzentration auch negativ werden muss und belegt dies durch Versuche. Während eine Zelle, die mit Säure von 1,15 spezifischem Gewicht gefüllt ist, bei der Ladung ihre Temperatur erhöht, bei der Entladung dagegen erniedrigt, findet bei einem Akkumulator mit Saure unter 1,044 spezifischem Gewicht das Entgegengesetzte statt. Die elektromotorische Kraft des Akkumulators ist eine lineare Funktion der Temperatur, sowohl bei konzentrierter als auch verdünnter Säure, so dass also ein mit sehr verdünnter Saure gefüllter Akkumulator ein Thermo-Element vorstellt, und in der That liefern zwei mit Saure von der Konzentration 0,0005 normal gefüllte und gegeneinandergeschaltete Zellen, von denen die eine auf 10°, die andere auf 70° erwärmt sind, eine Spannung von 0,6 Volt pro Zelle. Die kalte Zelle entlädt sich dabei, während diem ware aufgeladen wird; durch Umkehrung der Erwärmung wird also wieder Strom erzeugt, so dass Warme direkt in Elektrizitat transformiert wird. Die von Dolezalek[79]) aus thermodynamischen Untersuchungen gefolgerte Reversibilität des Akkumulators wird von M. Mugdan[80]) auf experimentellem Wege bewiesen, so dass kein Zweifel mehr bestehen kann, dass bei der Entladung eines Akkumulators auf beiden Platten wesentlich Bleisulfat und wenig oder gar kein Oxyd gebildet wird. Weiter konstatiert Mugdan, dass die Potentialsprünge an den beiden Elektroden unabhangig sind von dem Bleisulfatgehalt derselben, dagegen abhangig von der Konzentration des Elektrolyten, woraus folgt, dass das Sinken der elektromotorischen Kraft des Akkumulators wahrend der Entladung auf die Querschnittsverringerung der freien Oberfläche durch die gebildete Bleisulfatschicht und auf Konzentrationsänderungen an der Elektrode beruhen muss.

Die Herstellung von Elektroden und Füllmasse betreffen folgende Patente. Die Sammlerelektrode der Akkumulatoren- und Elektrizitatswerke-Aktiengesellschaft vormals W. A. Boese (D. R. P. 104243)[81]) bildet ein durchbrochenes Gitter, bei welchem die Bleistege Dreiecksform besitzen. Die Elek-

[78]) Zts. f. E. VI. 517.
[79]) Zts. f. E. IV. 349, V. 533.
[80]) Zts. f. E. VI. 309.
[81]) Diese Zeitschr. VI. 196.

troden von Ch. Alker und P. Menessier (D. R. P. 103369) werden aus Streifen von Bleiblechen mit halbkugeligen Vertiefungen durch Ineinanderfalten hergestellt. — Bei der Sammlerelektrode von L. G. Leffer (D. R. P. 105145)[82] wird die gerippte Kernplatte so in einen Rahmen eingesetzt, dass Zwischenräume frei bleiben, durch welche die aktive Masse beider Seiten zusammenhängt. — Der Masseträger von A. Pallavicini (D. R. P. 106762)[83] besteht aus einer durchbrochenen, mit Stiften versehenen Bleiplatte, deren Ränder umgebogen sind. — Ein trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden ist durch D. R. P. 107725[84]) der Firma v. d. Poppenburgs Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co. geschützt. — Die Elektrode von Fr. Heimel (D. R. P. 108167)[85]) ist eine mit dünnen Bleiblechen beiderseits bedeckte Masseplatte und mit von beiden Seiten erfolgenden, tief in die aktive Masse eindringenden Bohrungen versehen. — Die Sammlerelektrode von D. Tommasi (D. R. P. 111575) besteht aus einem spiralförmig um einen mittleren Kern aufgewundenen Bleistreifen, zwischen dessen Wandungen die aktive Substanz liegt. Die so erhaltenen Scheiben werden auf eine Axe aufgereiht und mit einem Ring aus Isoliermaterial umgeben. — E. L. Lobdell (D. R. P. 112111) stellt Elektroden aus Bleiplatten her, indem er in dieselbe radiale Einschnitte stanzt, die so entstandenen Lappen abwechselnd nach beiden Seiten ausbiegt, ebenso den Rand der Platte, und das Ganze dann mit aktiver Masse ausfüllt. Dadurch wird eine grosse Menge aktiver Substanz aufgespeichert und die gesamte Oberfläche der Platte zur Stromzuleitung ausgenutzt. — Durch Aufrauhen von Bleiplatten mit einer Feilenhaumaschine erhält E. Andreas (D. R. P. 108921) geeignete Elektroden für Sammler. — Die Elektrode von J. Gawron (D. R. P. 109235) besteht aus einer Reihe von Bleikästen, welche mit aktiver Masse gefüllt und so angeordnet sind, dass sie in der Querrichtung der Elektrode schräg nach oben verlaufen. — Negative Elektroden stellt O. Lindner (D. R. P. 104665) durch Zusammenfügen von dünnen, schiefgerollten und ebenen Bleistreifen her. — Die positiven Elektroden von H. Strecker (D. R. P. 106233)[86]) sind Masseplatten, die in der Mitte durchbrochen sind und zum Zusammenhalten der aktiven Masse einen Ring enthalten. — H. Mildner und O. Pieschel (D. R. P. 107514)[87]) wollen eine Akkumulatorenplatte dadurch erhalten, dass sie eine fensterartig durchbrochene Aluminiumplatte an der nicht von wirksamer Masse bedeckten Stelle mit einer Bleihülle versehen. — Beim Akkumulator von W. H. Smith und W. Willis (D. R. P. 104172)[88]) wird die aktive Masse durch gelochte Hüllen aus Isoliermaterial, welche gegeneinander versteift sind, fest an die metallische Stromzuleitung gedrückt.

C. H. Boehringer Sohn (D. R. P. 105055, 105056) benutzt zur Herstellung von aktiver Masse für Sammler krystallisiertes Bleilakt oder besser noch das Salz Pb $C_3 H_4 O_3$[89]). — Das Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse für elektrische Sammler von A. Heinemann (D. R. P. 107726)[90]) besteht darin, dass Bleioxyde mit Lösungen ätherischer Oele aus der Pflanzenfamilie der Cupressineae, Cupuliferae und Abietineae vermischt werden. — Geeigneten Bleischwamm zum Füllen von Akkumulatorenelektroden erhält O. Krüger und Co. (D. R. P. 107921)[91]) durch Elektrolyse von Bleilösungen unter Zentrifugieren. — Eine homogene wirksame Masse stellt C. Brault (D. R. P. 109236)[92]) durch Zusammenkneten von Bleioxyden, Alkali- oder Erdalkalisulfaten unter Zusatz von destilliertem Wasser in einer Ammoniak-Atmosphäre her.

Immer wieder geht das Bestreben mancher Erfinder dahin, das Blei im Akkumulator durch andere Stoffe zu ersetzen. Das ist z. B. der Fall bei dem Magnesiumakkumulator von F. Landé und E. Levy (D. R. P. 109489)[93]), bei welchem die Platten aus Magnesium mit Magnesiumoxydchlorid als aktive Masse bedeckt sind, während verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt dient. — Das Sekundärelement von Titus v. Michalowski (D. R. P. 112351) besitzt ausser einer Zinkelektrode im alkalischen Elektrolyten eine Nickelelektrode, welche mit Nickelsesquioxyd als Depolarisator bedeckt ist. Letzteres wird dadurch auf der Elektrode erzeugt, dass man die Nickelplatte über 700° und noch unterhalb Rotglut mit Sauerstoff behandelt, oder mit Chloraten erhitzt, oder aber in geschmolzenem sauerstoffhaltigem Elektrolyten

[82]) Diese Zeitschr. VI. 245.
[83]) Diese Zeitschr. VII. 50.
[84]) Diese Zeitschr. VII. 97.
[85]) Diese Zeitschr. VII. 116.
[86]) Diese Zeitschr. VII. 48 u. 113.
[87]) Diese Zeitschr. VII. 96.
[88]) Diese Zeitschr. VI. 195.
[89]) Diese Zeitschr. VI. 222.
[90]) Diese Zeitschr. VII. 115.
[91]) Diese Zeitschr. VII. 72.
[92]) Diese Zeitschr. VII. 165.
[93]) Diese Zeitschr. VII. 189.

als Anode verwendet. — Eine Sammlerelektrode aus Eisen gewinnen die Akkumulatorenwerke System Pollak (D. R. P. 107726) durch Zusammenpressen von feuchtem Eisenpulver.

Einen neuen Einbau von grossen Sammlerelektroden, wodurch eine möglichst vollkommene Stromverteilung in den Elektroden, eine einfache Montage, Uebersichtlichkeit und Zugänglichkeit der einzelnen Platten, Möglichkeit einer freien Ausdehnung jeder Platte und Verhinderung von Kurzschlüssen erzielt werden soll, hat sich Ch. Pollak (D. R. P. 112113) patentieren lassen. — Um Kurzschlüsse in Akkumulatoren zu verhindern, entfernt H. Bornträger[95]) den Schlamm, indem er denselben vermittelst eines Kratzeisens zusammenscharrt und durch einen am Boden des Akkumulatorengefässes befindlichen Tubus auslaufen lässt.

Für die Füllung der Akkumulatoren mit Schwefelsäure ist eine Mitteilung von R. Elbs[96]), wonach durch den Eisengehalt derselben Stromverluste eintreten, sehr wichtig. — Ueber die Behandlung der Akkumulatoren verbreitet sich E. Sieg[97]). — Zwar nicht neue, aber doch für die Projektierung und den Betrieb von Anlagen mit Akkumulatoren wichtige Bemerkungen macht E. Schiff[98]). — O. Schmidt[99]) berichtet über Fortschritte im Löten von Akkumulatoren.

Ueber einige Akkumulatorentypen liegen mehr oder weniger eingehende Veröffentlichungen vor, so über den transportablen Watt-Trockenakkumulator, R. Kieseritzky[100]), über den Akkumulator von Ribbe[101]), während über die Resultate des von Seite des französischen Automobilklubs auf Akkumulatoren erlassenen Preisausschreibens C. Reimer[102]) referiert. — Zu erwähnen ist ein zusammenfassender Artikel über die Fortschritte in der Entwicklung der Sekundärbatterien in den letzten 25 Jahren[103]). — »Der gegenwärtige Stand der Akkumulatorentechnik« betitelt sich das Referat über einen Vortrag von Dr. Müllendorf[104]). — Schliesslich sei noch auf die Methode und einen Apparat von Hopfelt[105]) hingewiesen, welche die elektromotorische Kraft eines Akkumulators ohne Rücksicht auf die jeweilige Stromstärke zu bestimmen gestattet.

Hilfsapparate.

Ueber Elektroden und Diaphragmen für elektrolytische Zwecke ist wenig neues bekannt geworden. Roberts (Engl. Pat. 14230 von 1899) stellt haltbare Kohlenelektroden dadurch her, dass er Kohle von bestimmter Korngrösse mit feinpulverigem Glas in einen dünnen Eisenblechkasten einstampft, dann bis zum Erweichen des Glases erhitzt und einem hohen Druck aussetzt. Die Spitzen- oder Kantenelektroden von C. Kellner (D. R. P. 104412[106]) bestehen aus Platindrähten, die um eine isolierende Platte gewickelt sind, oder in Form eines Gewebes dasselbe bedecken; dadurch wird grosse Ersparnis an Platin erzielt und die Benutzung höherer Stromdichten ermöglicht.

Für Apparate, welche zur elektrolytischen Gewinnung von Gasen dienen, hat Hazard-Flamand (D. R. P. 106499[107]) ein Diaphragma mit Flüssigkeitsverschluss konstruiert.

Eine säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung für Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundär-Elementen hat sich Max Schneevogel (D. R. P. 104104[108]), Zusatzpatent 106026[109]) patentieren lassen. Um die Zerstörung der metallischen Kontakte an Kohlenanoden durch den Elektrolyten zu verhindern, wird nach The General Electrolytic Parent Comp. Lim. Farnworth, Widness das obere Ende mit einem Behälter mit Oelfüllung umgeben.

K. Elbs[110]) macht Mitteilung über einen wesentlichen Bestandteil eines Apparats, den er benutzt hatte, um elektrolytische Reduktionsprozesse durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs messend zu verfolgen. Eine Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate schildert P. Girouard[111]). Einen Rührer und einen Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluss beschreibt W. Löb[112]). — W. Nernst[113]) berichtet über einen elektrischen Platinofen.

Versuche mit dem von der Firma W. C. Heraeus in Hanau gefertigten Platin-

[95]) Diese Zeitschr. VII. 97.
[96]) Diese Zeitschr. VI. 179.
[97]) Zts. f. E. VII. 261.
[97]) Diese Zeitschr. VII. 163. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, 35.
[98]) Diese Zeitschr. VI. 222.
[99]) Centr. Bl. f. Akk. u. Elementenkunde 1900, No. 12, diese Zeitschr. VII. 188.
[100]) Diese Zeitschr. VI. 251.
[101]) Diese Zeitschr. VII. 47. El. Rundsch. 1900, 71.
[102]) Diese Zeitschr. VII. 37.
[103]) Diese Zeitschr. VII. 68.
[104]) Diese Zeitschr. VI. 192.
[105]) Zts. f. Elektrot. 35, 454, diese Zeitschr. VII. 94.
[106]) Diese Ztschr. VI 196.
[107]) Diese Ztschr. VII 49.
[108]) Diese Ztschr. VI 195.
[109]) Diese Ztschr. VII 24.
[110]) Zts. f. E. VII 119.
[111]) Diese Ztschr. VII 111.
[112]) Zts. f. E. VII 117.
[113]) Zts. f. E. VII 253.

siliciumwiderständen hat Victor Rodt[114]) ausgeführt. Ueber die gleichen Widerstände berichtet auch F. Haber[115]). J. A. Fleming[116]) hat die Leitfähigkeit von elektrischen Widerständen aus Graphit-Thongemengen gemessen.

E. Bose beschreibt eine praktische Form von Normal-Elementen und Normal-Elektroden für Potentialmessungen[117]). Ueber einen praktischen Gefällsdraht für Polarisationsmessungen, der von Luggin konstruiert wurde, berichtet F. Haber[118]). Um das unangenehme Zerspringen der nach Kohlrausch hergestellten Tauchelektroden zu umgehen und die Anwendung von Quecksilber zur Herstellung als Kontakt zu vermeiden, hat R. Abegg[119]) neue Tauchelektroden konstruiert.

G. Bredig[120]) beschreibt einen neuen Apparat zur Messung von Stromstärken, das sog. Ampèremanometer, welches auf der Messung des Druckes beruht, den elektrolytisches Knallgas beim Ausströmen aus einer Kapillare ausübt. — Ein elektrischer Stromunterbrecher mit Flüssigkeitswiderstand ist H. Th. Simon (D. R. P. 107470[121]) patentiert worden. — Einen cylinderförmigen Zellenschalter hat Voigt-Haffner (D. R. P. 104146[122]) konstruiert. — Ueber Schalttafeln für elektrochemische Laboratorien zum Anschluss an Gleichstromlichtanlagen berichtet Fr. Klingelfuss[123]).

Metallurgie und Galvanotechnik.

Um die elektrolytische Zinkgewinnung in die Technik einzuführen, werden fortgesetzt grosse Anstrengungen gemacht. Cowper-Coles versuchte, die Zinkfällung aus schwachsaurer Lösung unter einem Druck von 70 Atmosphären durchzuführen, dabei erhielt er trotz der hohen Stromdichte von 500 Ampère pro qm einen guten Zinkniederschlag. J. Rontschewsky[124]) hat die Bedingungen ausprobiert, bei denen ein glatter Zinkniederschlag gleichzeitig mit der Darstellung von Bleisuperoxyd an einer Bleianode in technisch realisierbarer Weise gelingt. Um die Zinkgewinnung ökonomischer zu machen, soll zur Auflösung von Zinkoxyd Ammoniumkarbonat verwendet werden[125]), wodurch es möglich wird, bei der Elektrolyse neben Zink und Sauerstoff die ursprüngliche Flüssigkeit zur neuen Auflösung wiederzugewinnen. Einen Apparat zur elektrolytischen Zinkfällung, in welchem Kathoden und Anoden durch Pergamentdiaphragmen getrennt sind, um die durch Anreicherung von Schwefelsäure im Bade verursachte Verringerung der Zinkausbeute zu verhindern, hat sich Stepanoff (Engl. Pat. 22710 v. 1899) patentieren lassen. — Nach dem Engl. Pat. 5781 von 1899 will Le Verrier aus neucaledonischen Erzen durch reduzierendes Schmelzen erhaltenes eisenhaltiges Nickel dadurch raffinieren, dass er dasselbe als Anode in einer schwach alkalischen Lösung von Nickelammoniumchlorid anwendet und zeitweise Chlorkalk zur Oxydation des Eisens zusetzt, um alles in Lösung gehende Eisen als Hydroxyd abzuscheiden. Der Cowper-Coles'sche elektrolytische Centrifugalprozess zur Darstellung von Kupferröhren ist in einem Vortrag vor der Institution of Electr. Engineers[126]) abgehandelt. Derselbe besteht darin, dass die Kathode in rasche Rotation versetzt wird, wodurch infolge der Reibung der Kupferoberfläche am Elektrolyten ein glatter Ueberzug erhalten wird. — Eine Beschreibung der Einrichtung der nach dem Dumoulinschen Verfahren arbeitenden Electr. Copper Comp. in Widness ist in L'Ind. El. Ch. 3.55[127]) gegeben. — Die Darstellung von Chrom aus einer wässerigen Lösung von Chromnatriumsulfat will The Electromet. Comp. Lim. London (D. R. P. 105847) durchführen. — Nach dem Verfahren des D. R. P. 107525[128]) von F. Zürn werden zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrischem Wege die Platinerze als Elektroden in einer Lösung von karbaminsaurem oder kohlensaurem Ammoniak durch die Anwendung von Wechselstrom in Platinammoniakverbindungen übergeführt. — Ein elektrisches Verfahren von Tatro und Delius (U. S. A. P. 640718) zur Extraktion von Edelmetallen beruht auf der Bildung von Natriumamalgam. Ein ähnliches Verfahren ist von Barricks (U. S. A. P. 641360) angegeben worden. Obgleich nicht rein elektrochemischer Natur, soll doch hier erwähnt werden, dass in dem Zusatzpatent D. R. P. 110615 zum D. R. P. 102370 Coehn und Salomon eine Abänderung

[114]) E. T. Z. 21,847.
[115]) Zts. f. E. VII 269.
[116]) Diese Ztschr. VII 43. Electrician 70, 2059.
[117]) Zts. f. E. VI 457.
[118]) Zts. f. E. VII. 13.
[119]) Phys. Zts. 1. 195.
[120]) Zts. f. E. VII 259.
[121]) Diese Ztschr. VII 73.
[122]) Diese Ztschr. VI 195.
[123]) Zts. f. E. VI 382.
[124]) Zts. f. E. VII 21.

[125]) Diese Ztschr. VI 194.
[126]) Diese Ztschr. VII 115. Electrician 44, 543.
[127]) Diese Ztschr. VII 23.
[128]) Diese Ztschr. VII 97.



ihres elektrolytischen Verfahrens der Trennung von Cobalt und Nickel dahingehend vornehmen, dass anstelle des Stromes ein elektrolytisch zu gewinnendes Oxydationsmaterial, z. B. Ammoniumpersulfat benutzt wird. Wie aber F. Mawrow[129]) angiebt, gelingt es jedoch nicht, alles Cobalt auf diese Weise zur Abscheidung zu bringen, so dass die Trennung beider Metalle nicht möglich ist.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Magnesium benutzt die Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen (D. R. P. 115015) rohen Carnallit, dem ein Zusatz von Natriumchlorid oder Magnesiumchlorid oder von künstlichem Carnallit zur Erzielung eines Salzes $MgCl_2 \cdot KaCl \cdot NaCl$ gemacht wird. — Um Gaseruptionen bei der Elektrolyse geschmolzener Halogenmetalle zum Zweck der Metallgewinnung zu verhindern, überdeckt Emil Hilberg (D. R. P. 110403) die Schmelze mit einem porösen Stoff, wie Asbest, und saugt die sich bildenden Gase kontinuierlich ab. — Weitere Schmelzverfahren siehe im Kapitel Pyroelektrochemie.

Auf galvanotechnischem Gebiete sind verhältnismässig wenig Neuerungen zu verzeichnen. Das Problem der galvanostegischen Behandlung von Aluminium ist noch immer nicht gelöst. Ueber die Vorbereitung von Aluminium zur galvanischen Verkupferung veröffentlicht L'Electricin 1899, 232 Angaben. Nach dem Verfahren von E. Mies (D. R. P. 113816) wird das Aluminium zum Zwecke der galvanischen Metallisierung vorher mit einer mit Schwefelsäure angesauerten Lösung von Natriumphosphat und Magnesiumsulfat erhitzt. Weiteres berichtet ein Referat E. Z. VII 140 nach Die Elektr. 7. 154. A. Marino giebt Bäder für die Fällung von Metallen an (Engl. Pat. 18350 von 1900). Er stellt dieselben durch Lösen eines Metallkarbonates in einem geeigneten Mittel unter Zusatz einer organischen Säure, wie Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Milchsäure, Aepfelsäure u. s. w., sowie eines Alkalichlorids her. P. Marino [D. R. P. 109700[130])] bereitet galvanische Bäder aus einer Mischung von neutralem Ammoniumtartrat mit dem Salz des niederzuschlagenden Metalles und einer Lösung von Magnesiumsulfat und Natriumpyrophosphat. Um die Herstellung der Bäder für die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu erleichtern, hat sich Courant (Engl. Pat. 5468 von 1900) die Darstellung stabiler, nur in Wasser aufzulösender Salze derselben patentieren lassen.

[129]) Zts. anorg. Ch. 25, 196.
[130]) Diese Zeitsch. VII, 189.

Eine zur Abscheidung von Messing geeignete Lösung erhält J. L. R. Morgan[131]) durch längere Elektrolyse von Cyankaliumlösung mit einer Messinganode. — Ein Bad für Ansiedevergoldung teilt Uhlands techn. Rd. 1900, 19[132]) mit. — Nach dem Verfahren der Soc. anonyme Le Ferro-Nickel [D. R. P. 107248[133])] werden Eisen und Eisennickellegierungen für die Versilberung in der Weise vorbereitet, dass man die Gegenstände zuerst mit Quecksilberchloridlösung, dann mit Natriumbikarbonatlösung behandelt, worauf sie in Silbernitratlösung gebracht und nach nochmaligem Durchziehen durch Quecksilbernitratlösung elektrolytisch versilbert werden. — Die Vezierung von Gegenständen aus Steinen durch elektrolytisch hergestellte Metalleinlagen schildert E. Reinders[134]). — Eine Besprechung des im vorigen Jahresbericht erwähnten Verfahrens von Becker zur Herstellung glänzender Metallüberzüge giebt E. Ronco[135]).

J. H. Hope (Engl. Pat. 7764 von 1898) hat einen Apparat für Metallniederschläge konstruiert, der aus einem sechsseitigen Prisma besteht, welches um eine Achse rotiert. Die Anode ist cylindrisch um die Achse angebracht, während die Kathode Bänder bilden, die längs der Wände des Prismas verlaufen. Die Berührung der eingebrachten Gegenstände mit der Anode soll ein über dieselbe angebrachter weitmaschiger Ueberzug aus isolierendem Stoff verhindern. — Ein Anodenträger für galvanische Bäder von M. Kugel und C. Steinweg (D. R. P. 113871) wird gebildet aus einem der Kathodenoberfläche angepassten Träger mit durchbohrten Wandungen, in dem kleine Metallstückchen liegen, so dass sie ihrem Verbrauch gemäss nachrutschen können.

Zur Herstellung von eisernen Medaillen auf galvanoplastischem Wege verwendet ein im »Elektrotechniker« veröffentlichtes Verfahren[136]) eine Lösung von 5 Teilen Ferrosulfat und 4 Teilen Magnesiumsulfat. — Sein Verfahren der Herstellung von eisernen Prägestempeln durch Elektrogravure schildert J. Rieder[137]), während G. Langbein[138]) die neuerdings vorgenommenen Vervollkommnungen dieses Verfahrens, die seine technische Ausnützung nunmehr ermöglichen, bespricht.

[131]) Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 93.
[132]) Diese Zeitsch. VII, 114.
[133]) Diese Zeitsch. VII, 72.
[134]) Uhl. techn. Rdsch. 1900, 20.
[135]) Diese Zeitsch. VII, 93.
[136]) Diese Zeitsch. VI, 194.
[137]) Diese Zeitsch. VII, 1.
[138]) Zts. f. E. VI, 328.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DIE INDUSTRIELLE DARSTELLUNG DER HYPOCHLORIDE.

Von *A. Brochet.*

Die folgende Beschreibung bezweckt eine Wiedergabe der Darstellungsmethoden von Hermite, Corbin, Kellner, Haas und Oettel nach einem Bericht über dieselben in L'Industrie électrochimique. Ueber die Apparate der Firma Schuckert und über die Apparate Vogelsang, welche in einigen Bleichereien angewandt werden, sind keine Informationen erhältlich gewesen.

Apparat Hermite. Von diesem hat man zwei Typen konstruiert. Bei dem Apparat für industrielle Zwecke wurden die Anoden aus Platinblech gebildet, die mit einem Rahmen aus Kautschuk eingefasst sind. Diese Rahmen wurden verstärkt und hierauf in grosser Anzahl mit einander in Verbindung gebracht. Zwischen diesen Anoden befanden sich scheibenförmige Kathoden aus Zink, die auf einer Stelle montiert waren und in Rotation versetzt wurden. Es waren den Anodenreihen entsprechend zwei Reihen von Kathoden vorhanden. Die beiden Träger waren direkt auf dem Gefäss angebracht, das ebenfalls als Kathode wirkte. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung, die pro cbm 50 kg Seesalz und 5 kg. Magnesiumchlorür enthielt. Nach dem, was wir gesehen haben, findet überdies die Bildung von hypochloriger Säure und von Magnesium statt, das zum Teil als Schlamm auf den Kathoden bleibt. Der sich bildende Niederschlag wird durch Bursten fortgenommen, die sich auf dem Anodenrahmen befinden. Dieser industrielle Apparat erforderte 1000 bis 1200 Ampère und 5 bis 6 Volt und verbrauchte 8 bis 9 PS.

Der Apparat erzeugte in 24 Stunden eine Lösung, deren Bleichkraft gleich derjenigen von 125 kg Chlorkalk und ungefähr der von 40 kg wirksamen Chlors war. Nun können 1200 Ampères während dieser Zeit nur $1200 \times 24 \times 1{,}325 = 38$ kg Chlor erzeugen.

Man hatte also eine grössere Leistungsfähigkeit, als sich nach der Theorie ergab, aber man darf nicht vergessen, dass man damals annahm (und dies geschieht heute noch), dass die bleichende Kraft der elektrolytischen Hypochlorite grösser ist als diejenige der auf chemischem Wege dargestellten Hypochlorite. Wir haben gesagt, dass dies augenscheinlich davon herrührte, dass diese Lösungen, auf Grund des Magnesiumchlorürs, hypochlorige Säure enthielten und dass man diese Lösungen mit Hypochloriten mit alkalischer oder wenigstens neutraler Reaktion verglich, deren Wirkung ausserordentlich gering war. Wahrscheinlich würde die Wirkung unter denselben Bedingungen dieselbe sein. Die Schätzung eines elektrolytischen Hypochlorits, das auf seine Bleichkraft bestimmt wird, wird nur genau sein können, wenn man es mit einem auf chemischem Wege erhaltenen vergleicht, das aber unter denselben Bedingungen an Säuregehalt dargestellt sein muss.

Andererseits hat Herr Lambert gefunden, dass man bei Anwendung von Meerwasser eine durchschnittliche Leistung von 40 % erlangen kann, und mit Seesalz bei 32 g pro Liter eine Leistung von 65 bis 70 %.

Bei dem Hausapparat bestand das elektrolytische Gefass aus einem gusseisernen Zylinder und diente als Kathode. In denselben tauchte ein Platindraht, der als Anode diente; eine gewisse Anzahl dieser Gefässe waren auf einem Rohr befestigt, welches zur Zufuhrung der zu elektrolysierenden Flüssigkeit bestimmt war. Diese floss so durch den unteren Teil nach dem oberen und sammelte sich in einem Kollektor. Die Apparate waren also auf Spannung geschaltet, derart, dass durch sie ein Strom von 110 Volt zirkulieren konnte.

Man sieht also, dass der Apparat keine guten Erfolge geben konnte, da die Oberfläche der Kathode gross war. Ausserdem wird der Preis für den elektrischen Strom in Städten immer die Darstellung der Hypochlorite im häuslichen Bedarf unrentabel machen infolge der vorzüglichen Fabrikate, welche auf chemischem Wege erzielt werden.

Apparat Corbin. Dieses System wird in der Papierfabrik zu Lancey angewandt.

Der Corbin'sche Apparat besitzt bipolare Elektroden; jede derselben besteht aus einem Platinblech, das von einem Rahmen aus Kautschuk oder aus einem ähnlichen Material eingefasst ist. Diese Rahmen befinden sich in einem Kasten und bilden ebenso viele Abteilungen. Die äussersten Elektroden nehmen den Strom auf folgende Weise auf: die gegenüberliegenden Längswände des Gefässes sind mit zwei quadratischen Oeffnungen, die mit Verschlüssen,

wie sie bei Mannlöchern üblich, versehen sind. Die metallene Platte besteht aus doppeltem Platinblech; sie verschliesst die Oeffnung mittels eines elastischen Polsters. Die Schraube, welche die Verschlussscheibe festhält, führt den Strom zu.

Um die Elektroden vor Zerstörung zu schützen, wechselt man von Zeit zu Zeit die Richtung des Stromes.

Der Apparat enthält 13 Platinbleche und nimmt 120 Volt und 150 Ampère auf, was ungefähr 25 PS. ausmacht. Man sieht also a priori, dass die Leistungsfähigkeit in Bezug auf Energie gering sein muss; thatsächlich absorbiert jedes Gefäss ungefähr 10 Volt; dies rührt daher, dass die angewandte Lösung sehr verdünnt ist; sie ist nur 2,5° Baumé, was 25 g Chlornatrium pro Liter entspricht.

Diese Flüssigkeit kann unbegrenzt benutzt werden. Trotz dieser beiden Gründe ist der Verlust an Salz noch ziemlich gross, da er sich auf 20 kg pro 100 kg an Holzmasse beläuft. Die Flüssigkeit zirkuliert fortwährend; sie kommt aus einem Rezipienten, gelangt in den Elektrolyseur und dann in den Kühlapparat; alsdann gelangt sie in den Bleichtrog, wo sie mit der chemischen, schon gebleichten Holzmasse in Berührung kommt, d. h. nach dem Verfahren von M i t s c h e r l i c h mit Calciumbisulfit behandelt wird.

Man behandelt übrigens nach diesem Verfahren nur die ganz weissen Qualitaten. Diese Gefässe haben 2 m Durchmesser, 1 m Höhe und 5 m Länge; sie enthalten 750 kg Masse, welche durch eine Vorrichtung beständig in Zirkulation gesetzt wird. Der Abfluss erfolgt mittels einer Trommel, welche die Flüssigkeit beständig aus dem Gefäss schöpft und in einen Kasten mit doppeltem Boden befördert, aus welchem sie mittels einer Zentrifugalpumpe in das erste Reservoir zurückgepumpt wird. Wenn die Masse genügend lange mit der Flüssigkeit in Berührung war, wird sie in den Kasten mit doppeltem Boden gebracht, wo sie abtropft.

Man nimmt an, dass zum Weissbleichen von 100 kg Holzmasse 20 kg Chlorkalk erforderlich sind. Man sieht also, dass jeder Apparat, welcher in 24 Stunden 750 kg Holz bleicht, dasselbe bewirkt wie 150 kg Hypochlorit oder 50 kg Chlor.

Die Ausgabe wird also betragen:

150 kg Salz (20 kg × 7,5) à 5 Frcs. . . .	7,50
600 Pferde-Stunden (25 × 24) à 0,0115 Frcs. (100 Frcs.) . . .	6,90
	14,40

wodurch sich das kg Chlor auf 0,29 Frcs. incl. der Amortisationskosten, Kosten der Herstellung etc. beläuft.

A p p a r a t K e l l n e r. Die verschiedenen Arten dieses Apparates werden mit Erfolg besonders in deutschen Fabriken angewendet; es sind Vervollkommnungen des ursprünglichen Typus. Der letztere besteht aus einem Gefäss, auf dessen Wänden sich eine Anzahl von Leisten befinden, welche abwechselnd von beiden Seiten ausgehen. Diese Leisten tragen Elektroden, zwischen denen der Elektrolyt zirkuliert. Diese Elektroden bestanden auf der als Anode dienenden Seite aus Kohle oder aus Platin.

Bei Anwendung von Kohle-Elektroden muss man den Elektrolyten durch ein Filter aus Glaswolle, die sich zwischen zwei durchlöcherten Glas- oder Porzellanscheiben befindet, hindurchgehen lassen, um Kohlepartikel, welche infolge der Zersetzung der Elektroden mitgerissen werden, aufzuhalten. Die Platinbleche haben sich nicht gut bewährt. Dieser Apparat hat den Uebelstand, dass die Elektroden eine grosse Oberfläche haben müssen; ausserdem wird die Flüssigkeit stark erhitzt.

Der neue Apparat besteht aus einem Gefäss aus Sandstein. An den gegenuberliegenden Wänden befinden sich Nuten, welche zur Aufnahme der durchlöcherten Glasplatten dienen. Das Gefäss wird dadurch in 20 Abteilungen von 2 cm Breite geteilt. Diese Glasscheiben dienen als Unterstutzung für die Elektroden. Zu diesem Zwecke befindet sich an jeder Seite ein Platinblech. Diese Bleche werden durch Platindrähte mit einander verbunden, welche durch die Löcher hindurchgehen und die Leitungsfähigkeit des Systems sichern.

Eine andere Anordnung besteht darin, dass die Platinbleche fortgelassen werden und nur Drähte zur Anwendung gelangen, welche die Platten durchdringen. Letztere können aus Glas oder aus Kautschuk sein.

Bei dem letzten auf der Ausstellung zu sehenden Apparat ist die Glasplatte einfach von einem Platin-Iridium-Draht spiralförmig umwickelt.

Die äussersten Elektroden bestehen aus Rahmen, welche mit Platinröhren umkleidete Kupferstangen tragen.

Der Elektrolyt besteht aus Seesalz von 10° Baumé 0,0 im allgemeinen, d. h. 110 kg pro cbm. Er tritt in den Elektrolyseur durch ein grosses am inneren Teile befindliches Rohr ein und tritt durch Vorrichtungen zwischen den Glasplatten aus.

Man regelt den Verbrauch dadurch, das die Flüssigkeit mit einem Gehalt von 0,05 % Chlor abfliesst. Sie gelangt alsdann in einen Sammler an der inneren Seite des Apparates. In dem Sammler befindet sich eine Schlange aus Hartblei, in welcher kaltes Wasser zirkuliert. Eine gleichfalls aus Antimonblei bestehende Zentrifugalpumpe hebt die Flüssigkeit, die solange zirkuliert, bis sie 0,7—1 % Chlor enthält.

Nach den Angaben der Fabrik giebt ein Apparat, der im Durchschnitt 112 Volt und 114 Ampère verbraucht (= 19 PS.), in drei Stunden 350 Liter einer Lösung, welche 0,85 % Chlor enthält, was 5,5 kg wirksamen Chlors gleichkommt. Der Preis dieses Chlors beträgt nun:

650 l, gleich 71,5 kg Salz à 2 Frcs. pro 100 kg	1,43
19 PS. für 3 Stunden, 57 PS.-Std. à 0,0294	1,68
Amortisation für 1 Tag à 10 % des Preises	1,00
ergiebt für 5,5 kg Chlor	4,11

1 kg Chlor kostet also 0,745 Frcs.

Wenn man die chemische Leistungsfähigkeit in Bezug auf Quantität berechnet, erhält man bei 20 Elektroden während 3 Stunden und 114 Ampère:

$$\frac{20 \times 114 \times 3 \times 35{,}5}{26{,}8} = 9 \text{ kg},$$

also eine Leistungsfähigkeit von $\frac{5{,}5}{9} = 0{,}612$ oder 61,2 %.

Dieser von Siemens und Halske konstruierte Apparat wird von der Firma Gebauer-Charlottenburg hergestellt.

Apparat Haas & Oettel. Dieser Apparat hat Kohleelektroden. Das Gefäss ist mit Nuten versehen, die zur Aufnahme der Elektroden dienen, unter welchen sich nicht leitende Platten befinden. Diese letzteren sollen Kurzschlüsse verhindern, welche durch den sich auf dem Boden ansammelnden Schlamm herbeigeführt werden können. Die Elektroden sind bipolar und können 15 Monate ungefähr benutzt werden. Die Endkathode besteht aus einer Eisenplatte.

Die Flüssigkeit darf in dem Apparat, wenn dieser ausser Betrieb steht, nicht im Ruhezustand bleiben. Das Gefäss ist daher auf einem eisernen Rahmen montiert und wird um eine horizontale Achse in Rotation versetzt. Es ist alsdann leicht, sie durch einen Wasserstrom zu waschen.

Man verwendet eine Lösung von Stassfurter Salz, das im Verhältnis 1 : 4000 mit Petroleum oder Naphthalin denaturiert ist. Diese Lösung enthält 50 kg pro cbm und wird in einem hölzernen Gefäss hergestellt, das mit einem Rührapparat versehen ist. Sie zirkuliert in dem Elektrolyseur ober- und unterhalb der Elektroden. Beim Austritt ist sie infolge der mitgerissenen Kohlepartikel trübe. Alsdann gelangt sie in drei Abklärungsgefässe, aus denen sie gereinigt wieder austritt.

Man regelt den Verbrauch gemäss der Stärke der Lösung, die man erhalten will. Man kann sich von derselben durch ein sehr geistreiches, auf Erwärmung basierendes Mittel überzeugen. Bei den Bedingungen, unter denen man operiert, entspricht eine Erwärmung von 5° zwischen dem Eintritt und Austritt der Flüssigkeit ungefähr 19 Chlor pro Liter der Lösung. Man lässt im allgemeinen eine Zunahme von 15° zu, was ca. 3 g Chlor pro Liter entspricht (ungefähr chlorometrischer Grad). Der Apparat ist daher mit zwei Thermometern versehen, die sich am Eintritt und Austritt der Flüssigkeit befinden.

Die Firma Haas & Stahl Aue (Sachsen) konstruiert drei Typen mit 110 Volt, welche in 10 Stunden bei 25, 40 und 60 Ampère 1200, 2000 und 3000 Liter Lösung zu 2, 3, 5 g Chlorgehalt pro Liter erzeugen.

Der mittlere Apparat erzeugt pro Tag 9 kg Chlor. Die Kosten belaufen sich wie folgt:

100 kg denaturiertes Salz, 20 Frcs. die Tonne incl. Transport	3 Frcs.
70 PS. à 0,0355	2,50 „
Amortisation 20 % in 30 Tagen	2,30 „
also für 9 kg	7,80 Frcs

Der Preis des Chlors pro kg beträgt daher 0,855 Frcs. Die chemische Leistungsfähigkeit in Bezug auf Quantität ist durch folgende Rechnung gegeben:

Chlor pro Stunde $= 20 \times 40 \times 1{,}325 = 1{,}06$ kg

„ „ 10 „ $= 10{,}60$ kg.

Leistung $\frac{9}{10{,}6} = 0{,}848$ oder 84,8 %

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank*. (Fortsetzung aus Heft 11.)

8. Ueber die Grove'sche Gaskette.

Es wurde schon bei den Oberflächenschichten erwähnt, dass sich der Strom der Gaskette vollständig erklärt durch die Erörterungen, welche in jenem Abschnitt über die Modifikationen angestellt wurden, welche die Oberflächenschichten an dem Volta'schen Fundamentalversuch hervorzubringen vermögen. Es ist noch zu erledigen die Frage nach dem Ursprung der Energie, welche die thätige Kette zu liefern vermag. Offenbar gehört eine nur verschwindend kleine Energie dazu, um den Wasserstoff und Sauerstoff an das Platin zu bringen, und doch vermag eine derartige Batterie eine ganz beträchtliche Arbeit zu liefern. In der That lehrt nun unser Prinzip, dass die Energie der zinkartigen Elektrode (d. i. derjenigen, welche in der Volta'schen Spannungsreihe dem Zn näher steht), in diesem Fall der »Wasserstoffelektrode«, in der Form von Wärme zuströmt. Die Ursache des auftretenden Stromes ist hier offenbar der Hauptsache nach auf die grosse Beweglichkeit der Wasserstoffmolekule zu schieben, woraus die paralysierende Schicht hier besteht. Da ein chemischer Angriff jener Elektrode in vorliegendem Fall nicht stattfindet, so muss die Energie aus der Umgebung zuströmen. Die Grove'sche Gaskette ist also ein gutes, einwandsfrei beweisendes Beispiel dafür, dass einer galvanischen Kombination die Eigenschaft zukommt, ein Perpetum mobile zweiter Art zu sein.

9. Ueber ein galvanisches Element, welches eine radioaktive Substanz enthält an Stelle des Elektrolyten.

Wenn die Schwingungstheorie des Lichtes und die von Maxwell gegebene mechanische Theorie eines elektrisierten Körpers richtig sind, so ist es auch die von mir gegebene, durch Verknupfung jener beiden Theorien erhaltene Theorie der aktinoelektrischen Entladung. Nach dieser ist dann der Mechanismus der Stromerzeugung in einer Righi'schen lichtelektrischen Zelle bis in die feinsten Details vollständig klar erkannt. Wie der freie Fall der Körper sich in Syrup anders gestaltet, als in der Luft und im Vakuum, so wird auch die aktinoelektrische Entladung durch die Umgebung nur modifiziert, aber nicht verursacht. Eine solche Zelle ist dann nach der Theorie (wie überhaupt jedes galvanische Element) ein Perpetum mobile zweiter Art, dem aber die Energie nicht nur teilweise, wie beim allgemeinen Fall eines galvanischen Elementes, das unter Abkühlung arbeitet, aus der Umgebung zuströmt, sondern vollständig. Die E.M.K. eines galvanischen Elementes lässt sich darstellen in der Form $E = U + T\frac{dE}{dT}$, worin U die Energie ist, welche durch den chemischen Umsatz im Element frei wird, $T\frac{dE}{dT}$ die, welche aus der Umgebung zuströmt. T. ist die absolute Temperatur, welche das galvanische Element hat. Bei einer lichtelektrischen Zelle ist nun $U = 0$. Die Energie des Lichtstrahls hat bei ihr eine ähnliche auslösende Rolle, wie die Energie eines solchen Strahls oder des elektrischen Funkens, der zum Entzünden eines Knallgasgemisches verwendet wird. Der Lichtstrahl bildet nur eine Leitungsbahn für die Elektrizität in der Luft. Diese Leitungsbahn ist nicht zu vergleichen mit einer rein metallischen, denn ein Metall an Stelle des Elektrolyten in einem galvanischen Element gesetzt, hebt die Wirksamkeit der Säule auf. Die Leitungsbahn, welche ein Elektrolyt oder bestrahlte Luft bildet, hat also noch andere Eigenschaften, als sie die Leiter erster Klasse besitzen.

In der Abhandlung: »Beschreibung eines Perpetuum mobile zweiter Art« (Januar und Februarheft der Eektrochemischen Zeitschrift 1898) schrieb ich, dass durch abwechselnde ableitende Berührung eines zusammengelöteten Wismuth-Antimon-Paares, zufolge Voltas Entdeckung, immer bei der abwechselnden Ableitung je eines der Stücke ein momentaner Strom von Wismuth zum Antimon geht und dass die pro Stromstoss beförderte Elektrizitätsmenge durch Vergrösserung der Kapazität der verbundenen Metalle beliebig gross gemacht werden kann. Ich hatte weiter sagen können und der Vollständigkeit halber hinzusetzen sollen: Die in der Zeiteinheit beförderte Elektrizitätsmenge (also die Intensität des galvanischen Stromes) kann durch Vergrösserung der Zahl der abwechselnden, ableitenden Berührungen beliebig gross gemacht werden,

wenn nur die Energiezufuhr aus der Umgebung, wodurch unser Strom gespeist wird, weiter kein Hindernis bietet. Worauf ich das Augenmerk lenken will, ist, dass also der Elektrizitätstransport nur portionsweise bei unserer Vorrichtung bewerkstelligt wird und gar nicht anders bewerkstelligt werden kann. Will man also mittels eines Wismuth-Antimon oder Zink-Kupfer-Paares einen elektrischen Strom erzeugen, so muss ein Mechanismus vorhanden sein, der eine ähnliche Wirksamkeit besitzt, wie ein Ventil. Also konnte man seine Wirksamkeit als Ventilwirkung, elektrische Pendelwirkung oder auch Zungenpfeifenwirkung nennen. In der Abhandlung »Das thermoelektrische Potential«[1]), Seite 39—41, habe ich schon gefolgert, dass, wenn ein elektrischer Strom einen sehr schlechten Leiter durchfliesst, eine solche Wirkung besonders stark auftreten muss und die Fortführung von in solchen Leitern suspendierten Teilchen darauf zurückgeführt (nur muss es dort S. 41, Zeile 13 von oben nicht heissen, »infolge Trägheit«, sondern »infolge Reibung«). Eine einfache Ueberlegung lehrt überdies auch, dass in einem galvanischen Element eine solche Wirkung vorhanden sein muss, und da diese Ueberlegung schon von Maxwell angestellt wurde, was bis jetzt, wie es scheint, unbemerkt geblieben ist, so will ich seine eigenen Worte hersetzen. In seiner Abhandlung: »Ueber Faradays Kraftlinien« sagt er in dem Kapitel: Ueber die elektromotorischen Kräfte (S. 36 Ostwalds Klassiker, No. 69): »Wenn ein stationärer Strom in einem geschlossenen Stromkreis fliesst, so ist klar, dass ausser dem Drucke (Potential) noch irgend welche andere Kräfte wirken müssen, denn wenn der Strom durch Druckdifferenz erzeugt wäre, müsste er von dem Punkte grössten Druckes nach beiden Richtungen zum Punkte kleinsten Druckes strömen, während er in der That konstant in derselben Richtung fliesst. Wir müssen daher das Vorhandensein gewisser Kräfte annehmen, welche fähig sind, einen konstanten Strom in einem geschlossenen Stromkreis zu unterhalten.« Also Kräfte, die den Strom zwingen, immer nur in derselben einseitigen Richtung zu fliessen. Letztere Kräfte sind eben das, was wir als die Ventilwirkung im Mechanismus der Stromerzeugung genannt haben. Erstere Kräfte, die Drucke, aber entstehen dadurch, dass durch die Warmebewegung der Moleküle in dem sie umgebenden Aether ein Druck erzeugt wird, dessen Wert sich als geschlossener Ausdruck berechnen lässt und der im Zn grösser als im Cu ist.

Der Elektrolyt unterscheidet sich darin wesentlich von einem metallischen Leiter, dass er an der Grenze Metall-Eletrolyt, als auch, wenn auch in schwächerer Weise, auf der ganzen Strecke zwischen den Elektroden die Elektrizität nur in diskontinuierlicher Weise durchlässt. Diese Ventilwirkung des Stromes unterscheidet sich schon dadurch wesentlich von jener portionsweisen Abgabe der Elektrizität infolge elektrolytischer Ausscheidung, dass sie auf der ganzen Bahn des Stromes stattfindet, letztere nur an der Grenze Metall-Elektrolyt. Sie braucht mit der eben genannten überhaupt nichts zu thun zu haben und es ist möglich, dass diejenige Elektrizitätsmenge, welche von einem Ion abgegeben wird, nur einen Teil derjenigen Elektrizitätsmenge bildet, welche infolge jener Ventilwirkung diskontiunierlich wegfliesst, sodass sich immer erst die Elektrizitätsmenge einer grösseren Zahl entladener Ionen ansammeln muss, ehe letztere Wirkung eintritt.

Auch ein Lichtstrahl, der ein Medium durchzieht, besitzt diese Eigenschaft wie die genauere Theorie der aktinoelektrischen Erscheinungen lehrt, die eine notwendige Folgerung aus der Maxwell'schen Theorie eines elektrisierten Körpers und der Schwingungstheorie des Lichtes ist. Es kann nämlich in die Leitungsbahn, die von dem Lichtstrahl gebildet wird, die Elektrizität eines Körpers, auf den der Strahl auftrifft, nur portionsweise eintreten. Dies kommt daher, weil auf dem Wege des Strahles die Kommunikation zwischen den Maxwell'schen Aetherzellen und den periodischen Stellen erleichtert wird, nämlich da, wo die Lichtstelle einen Bauch besitzt. An diesen Stellen wird der Aether, der sich nach den von Lord Kelvin, Oliver Lodge, Fitzgerald, Hicks weitergebildeten Maxwell'schen Vorstellungen wie ein Wirbelschwamm verhält, um einen Ausdruck der letzteren zu gebrauchen, gewissermassen auseinander gezerrt. Je leichter aber die Kommunikation zwischen den Aetherzellen stattfindet, desto grösser die Leitungsfähigkeit des Mediums. Die Punkte an denen erleichterte Kommunikation stattfindet, liegen also $^1/_2$ Wellenlänge auseinander. Ausserdem wächst die Leitungsfähigkeit offenbar auch damit, je öfter in der Zeiteinheit solche Kommunikationsstellen geschaffen werden, also mit der Schwingungszahl. Ist demnach λ die Wellenlänge, n die Schwingungszahl, so

[1]) München, Jos. Ant. Finsterlin Nchf. 1895.

wächst die Stromstärke der Entladung durch Bestrahlung wie $\frac{1}{\lambda} \cdot n$, weil sie um so stärker auch ist, je näher die Kommunikationsstellen aneinanderliegen. Ist c_s die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Stoff, c_0 in der Luft, K die der Elektrizitätskonstante, so ist bekanntlich $C_s = \frac{c_0}{\sqrt{K}}$ und der $c_s = n \cdot \lambda$, so ist $\frac{1}{\lambda} \cdot n = \frac{n^2}{c_s} = \frac{n^2 \sqrt{K}}{c_0}$. Die Entladungsfähigkeit der Strahlung wächst also quadratisch mit der Schwingungszahl. Ausserdem ist die Leitungsfähigkeit an den Kommunikationsstellen der Aetherzellen um so besser, je mehr der Aether an jenen Stellen auseinandergezerrt wird. Sie wächst also mit der Anglitude der Schwingungen, ist also der Intensität I der Strahlung proportional. Somit ist die Entladungsfähigkeit eines Lichtstrahles für Elektrizität proportional zu $I n^2 \sqrt{K}$. Diese Formel ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Umgebung des elektrisierten Körpers ein starres Medium ist.

Nun ist nach dem Ohm'schen Gesetze der Elektrizitätsleitung $E = i \cdot W$. Der Widerstand W des Stromkreises ist eine von vornherein gegebene Grösse. Die pro Zeiteinheit beförderte Elektrizitätsmenge hängt aber ab wesentlich von der Zahl der per Sekunde an der Grenze Metall, Elektrolyt bez. Metall, Luft stattfindenden pendel- oder ventilartig wirkenden Schwingungen des Uebertragungsmechanismus, kann also durch Vergrösserung der Schwingungszahl unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen (Konstanz der übertragenden Kapazität) beliebig gesteigert werden. Jedoch nähert sich bei Vergrösserung der Schwingungszahl die elektromotorische Kraft E für ein gegebenes Metallpaar trotzdem einem Grenzwert, nämlich der Differenz der eingeprägten Potentiale der für die Konstruktion der Zelle verwendeten Metalle. Dieser Grenzwert ist bei galvanischen Elementen schon erreicht, woher es kommt, dass die elektromotorische Kraft, welche auf diese Weise entsteht, beim geschlossenen Element denselben Wert ergibt, als die elektrometrisch gemessene des offenen Elements beträgt, wie dies namentlich auch von Braun bei seinen Untersuchungen über galvanische Elemente gefunden wurde. Dieser Wert kann also durch unvergleichlich viel grössere Schwingungszahlen, wie sie bei lichtelektrischen Zellen vorkommen, nicht mehr vergrössert werden. Die letzte Ursache liegt darin, dass jene Differenz der eingeprägten Potentiale, welches die treibende E. M. K. ist, durch die Wärmeschwingungen der Moleküle erzeugt wird als Druck der schwingenden Moleküle auf den sie umgebenden Aether, also innerhalb einer sehr kleinen Zeit nicht einmal den überhaupt möglichen maximalen Wert erreichen kann. Da der Unterschied des Druckes, welcher durch die molekularen Bewegungen im Zn erzeugt wird, über den Druck, der im Cu erzeugt wird, die treibende E. M. K. bildet, so findet, sobald die Zelle arbeitet, aus der Umgebung nur zum Zn Wärmezuströmung statt. Dadurch wird der Verlust an kinetischer Energie, welchen die Moleküle des Zn erleiden, indem sie den Aether vor sich her bewegen, wieder gedeckt.

Nehmen wir an, die zur Konstruktion der Zelle verwendeten Metalle seien Kugeln vom Radius 1 cm und es bestände zwischen ihnen eine Verschiedenheit der Ladung, welche einer Potentialdifferenz von 1 Volt entspräche, so befindet sich auf der einen Kugel ein Elektrizitätsüberschuss von $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Coulombs über die Ladung[1]) der anderen Kugel. (Denn da 1 Volt $= \frac{1}{300}$ elektrostatische Einheiten, so ist die Elektrizitätsmenge M auf einer Kugel vom Radius 1 cm, welche also die Kapazität einer elektrostatischen Einheit besitzt, bei einer Ladung zu 1 Volt:

$$M = \text{Kapacitat} \times \text{Potential} = 1 \times \frac{1}{300}$$

Elektrost. Einheit. Da ferner 1 Coulomb $= 3 \cdot 10^9$ Elektrost. E., so ist

$\frac{1}{300}$ Elektrost. E. $= \frac{1}{3 \cdot 10^9} \cdot \frac{1}{300} = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Coulombs). 1 Coulomb pr. Sekunde ist 1 Ampère. Würde also obige Elektrizitätsmenge in einer Sekunde zwischen dem Cu und Zn überströmen, so erhielt man einen Strom von $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Ampères. Durch Einschaltung eines entsprechend grossen Widerstandes, der an der Kontaktwirkung bekanntlich nichts ausmacht, kann man es offenbar dahin bringen, dass es gerade 1 Sekunde dauert, bis sich der Endeffekt der Kontaktwirkung ausgebildet hat. Es müssen sonach beim galvanischen Element, das z. B. 1 Ampère liefert, sehr viele Undulationen stattfinden, wenn die Kapazitat der wirksamen Metalle von der angenommenen Grössenordnung ist. Diese Undulationen

[1]) Diese vorsichtige Ausdrucksweise ist zu bebachten. Nur von Ladungen, weggeflossenen Elektrizitätsmengen, aber nicht von Potentialdifferenzen zwischen den Metallen wird gesprochen.

lassen sich nun durch Lichtundulationen ersetzen. (Righi'sche Zelle.)

In der Umgebung der Lötstelle eines Zn/Cu-Paares bringt ein Strom von 1 Ampère immer noch eine der Stromstärke proportionale Abkühlung hervor; sicherlich wird also durch einen solchen schwachen Strom, wie $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Ampère Abkühlung und nicht Erwärmung hervorgebracht. Es lässt sich also mit der grössten experimentellen Schärfe beweisen, für den speziellen Fall des Volta'schen Fundamentalversuches, dass die zum Betrieb des Voltastromes nötige Energie ganz in Form von Wärme zuströmt. Theoretisch lässt sich aber zeigen, dass es auch die Wärmebewegung ist, welche die freien elektrischen Spannungen des Zn und Cu bewirkt und weiterhin, dass in allen Fällen die Energie in Form von Wärme, molekularen Bewegungen in das Zn übergehen muss, wenn sie als Ersatz für die verbrauchte elektrische Energie dienen soll, die durch Kontakt immer wieder neu erzeugt wird. Es ist also nur ein Vorurteil, wenn man glaubt, chemische Umwandlungen des Zn mussten stattfinden. Die lichtelektrischen Zellen beweisen auch experimentell, dass die chemische Thätigkeit vollständig ausgeschaltet werden kann. Aber offenbar rührte jenes Vorurteil davon her, weil man glaubte, die einzige Möglichkeit, ein Aequivalent für die Energie des erhaltenen Stromes zu bekommen, bestände einerseits in der Annahme solcher Umwandlungen und um anderseits mit dem Carnot-Clausius'schen Prinzip, welches man für allgemein gültig hielt, nicht in Widerspruch zu kommen, die Energie, welche durch den chemischen Angriff des Zinkes frei wird, werde nicht in der Form von Wärme zum Betrieb des elektrischen Stromes verwendet. Denn wäre dies der Fall, so folgte notwendig, dass ein galvanisches Element ein p. m. 2. A ist, denn nach dem Carnot-Clausius'schen Prinzip sollte der Nutzeffekt einer Maschine, die durch den Betrieb mittels Wärme Arbeit leistet, im Maximum höchstens $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ sein können, wenn T_1 und T_2 die aussersten absoluten Temperaturen bedeuten, zwischen denen die arbeitende Substanz sich bewegt. Da $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets ein echter Bruch ist, so musste man schliessen, dass der in Form von Wärme in die Maschine hineingesteckte Energiebetrag niemals als frei verwandelbare mechanische Energie vollständig wieder herauskommen könne. Beim galvanischen Element sind diese beiden Energieen, die, welche verwandelt wird, und die, welche als elektrisch durch das Element erhalten wird, aber im allgemeinen nicht nur gleich, sondern man kann sogar noch mehr frei verwandelbare Energie aus dem Element herausbekommen, als diejenige Energiemenge beträgt, welche durch den chemischen Umsatz frei wird. Man schloss daher, dass sich die potentielle chemische Energie Zink/Schwefelsäure unmittelbar in elektrische verwandle, und es müsse dem menschlichen Geiste unmöglich sein, zu begreifen, wie dies vor sich gehe. Auf diesen Prozess brauchte dann der Satz von dem Nutzeffekt der Umwandlung keine Anwendung mehr finden. Vor 20 Jahren noch und früher immer glaubte man, dem gesunden Menschenverstande in diesem Punkte viel eher trauen zu dürfen, denn man sagte allgemein, das Zn wird in der galvanischen Zelle verbrannt und die hier gewonnene Wärme wird als Wärme rationeller ausgenutzt, als unter dem Kessel der Dampfmaschine. Nur sagte man weiter, trotzdem dieselbe Naturkraft in dem einen Falle rationeller ausgenutzt wird, als in dem andern, ist der rationellere Prozess nach dermaliger allgemeiner Sachlage in finanzieller Hinsicht dem unrationelleren, Verbrennung der billigeren Kohle unter dem Dampfkessel, doch vorzuziehen. In der neueren Zeit hat man geglaubt, die Erzeugung des Stromes beruhe darauf, dass sich die eine Elektrode in Form von Ionen auflöse, und schrieb daher jener Elektrode eine elektrolytische Lösungstension zu. Man glaubte, infolgedessen würde es gelingen, die Kohle elektrolytisch zu lösen, so würde an Stelle des Zn sich die Kohle setzen lassen. Jedoch Lösung allein thut es auch nicht, sondern es muss erstens Wärme dabei frei werden, und zweitens muss diese Wärme auch zum Betrieb des Stromes aufgebraucht werden können und nicht etwa zum grössten Teil weggehen, so dass man ein sich erwärmendes Element erhält. Ob dies geschieht und in welchem Betrage, beruht aber auf der Differenz der eingeprägten Potentiale der zur Konstruktion der Zelle angewandten Metalle. Um die Umwandlung der Wärme in Elektrizität numerisch ausdrücken zu können, kann als Prinzip oder Fundamentalhypothese der Satz zu Grunde gelegt werden: Die elektrisch wirksame Kraft der Wärme ist der absoluten Temperatur proportional, also $E = \alpha T$, wobei E die elektromotorische Kraft, α ein Proportionalitätsfaktor und T die absolute Temperatur. Dieser Satz bezw.

die Formel, lässt sich aus der Vorstellung, dass Wärme molekulare Bewegung ist, ableiten[1]), hat also mit dem Carnot-Clausius'schen Prinzip nichts zu thun. Dies ist wichtig. αT lässt sich nun zerlegen in $\alpha T = U_1 + U_2 = \alpha_1 T + \alpha_2 T$ wobei U_1 aus dem chemischen Umsatz in der Zelle entspringt, U_2 aber in die Umgebung abgeführt oder aus ihr entnommen wird, je nachdem die Differenz der von vornherein gegebenen eingeprägten Potentiale grösser oder kleiner als U_1 ist. α^2 ist das, was man »Temperaturkoeffizient« nennt[2]).

Elster und Geitel haben gezeigt, dass sich eine lichtelektrische Zelle konstruieren lässt, in welcher Natrium das bestrahlte Metall ist, und dass der ganze Entladungsvorgang vom Natrium einerseits und einem Platindraht anderseits innerhalb eines vollständig abgeschlossenen Raumes sich vollzieht. Damit ist bewiesen, dass hykroskopische Einflüsse, denen man bei der Diskussion der Wirksamkeit der sogenannten trockenen oder Zamboni'schen Säulen eine so breite Wirksamkeit zuschrieb, bei dieser Zelle keine Rolle spielen, denn durch die Anwesenheit des Natriums, des besten Trockenmittels, würde jede Spur von Feuchtigkeit weggenommen werden. Ebenso ist die Wirksamkeit der Zellen nicht auf eine Oxydation zurückzuführen, denn eine solche Zelle, mit einem indifferenten Gase gefüllt, giebt auch Strom. Auch nicht durch eine chemische Veränderung des vom Licht durchlaufenen Gases lässt sich die Wirksamkeit erklären, denn bis jetzt hat sich z. B. noch nicht nachweisen lassen, dass die Gase der vom Sonnenlicht durchlaufenen Atmosphäre sich chemisch verändert hätten. Das zum Betrieb dieser Zelle gewöhnlich angewandte ultraviolette Licht kann durch Röntgenstrahlen oder die von Becquerel entdeckten Uranstrahlen ersetzt werden. Eine Substanz, die Uranstrahlen aussendet, nennt man eine radioaktive Substanz. Mit demselben Recht, mit welchem man dem Papier in der Zamboni'schen Säule Spuren von Feuchtigkeit zuschrieb, mit demselben Recht konnte man annehmen, das Papier enthalte einen minimalen Gehalt einer radioaktiven Substanz; oder auch ihre Wirksamkeit beruhe auf dem faserigen Gefüge des zwischen die verschiedenen Metalle eingeschalteten dritten Stoffes, indem durch die faserige Beschaffenheit die notwendige pendelartige Uebertragung der Elektrizität zwischen den Metallen bewirkt wird. Die Funktionsunfähigkeit solcher Säulen wäre dann darauf zurückzuführen, dass die Fasern in ihrer Pendelwirkung erlahmen. Sicherlich beruhte die Wirksamkeit der von Behrens mittels Feuersteinplatten konstruierten Trockensäulen auf einem Gehalt an radioaktiver Substanz.

Bringt man also eine geringe Menge Uranpecherz oder noch besser Radium oder Polonium zwischen ein Zn/Cu-Paar, so hat man dieselbe Wirkung, als wenn man durch die siebartig gestaltete Zinkplatte das Kupfer mittels ultravioletten Lichtes oder noch besser Röntgenstrahlen bescheinen lässt. Ein Röntgenapparat bedarf aber zu seinem Betrieb mehr Energie, als man mittels einer lichtelektrischen Zn Cu-Zelle erhalten kann, und man kann mit einem Röntgenapparat nur eine oder wenige Zellen betreiben, man kann also gar nicht daran denken, die Röntgenapparate durch einen Ueberschuss an Energie, welche man aus den von ihnen betriebenen lichtelektrischen Zellen erhielte, speisen zu lassen. Konstruiert man aber mittels Uranpecherz Batterieen, ähnlich wie die trockenen Säulen, nur dass an Stelle des Papiers der letzteren Uranpecherz tritt, so fällt jener Umstand weg, und man erhält sehr hohe elektromotorische Kräfte, und falls man die Zink-Kupferplatten nicht sehr gross nimmt, grosse innere Widerstände, daher geringe Stromstärken. Es bietet dann keine Schwierigkeit, einen solchen hochgespannten Strom von geringer Intensität in einen solchen hoher Intensität und geringer Spannung zu transformieren.

Die E. M. K. des geschlossenen galvanischen Elementes wird also wesentlich bestimmt durch die Zahl der Undulationen, indem sie sich berechnet aus dem Widerstand W des Stromkreises und der pr. Sek. durch die Undulationen übertragenen Elektrizität $E = i. W$.

Wenn dagegen durch das zusammengelötete Zn/Cu-Paar kein Strom fliesst, so besteht auch keine Potentialdifferenz zwischen ihnen. In der Abhandlung: Beschreibung eines p·m·2·A sagte ich auch, dass durch die abwechselnde, ableitende Berührung des Bi und Sb abwechselnd jedes der Stücke die Ladung $o_u + 2_e$ oder -2_e erhält. Es besteht also auch kein Potentialsprung zwischen einem zusammengelöteten Metallpaare, auch nicht von der Grösse der bei dem thermoelektrischen Strom wirksamen E. M. K., falls man ein Thermoelement aus ihnen macht und den Wert der Potential-

[1]) Das thermoelektrische Potential S. 1—45.

[2]) Näher eingegangen wird auf diese Dinge in einer späteren Abhandlung.

differenz berechnet nach der Formel γT, wo der Temperaturkoeffizient des Thermoelements (kleine Temperaturdifferenzen der Lötstellen vorausgesetzt) und T die absolute Temperatur der Lötstelle; sondern die Potentialdifferenz, falls die Elektrizität in Ruhe ist, ist zwischen ihnen Null, absolut Null. Ein solches Metallpaar verhält sich wie ein Körper, der statischer Influenz unterliegt. Auf der dem influenzierenden Körper zugewandten Seite ist dieser ungleichnamig, auf der entgegengesetzten Seite gleichnamig elektrisch. Das Potential ist dagegen auf dem ganzen Körper constant. Während in diesem Fall durch eine äussere Kraft der Zustand geschaffen wird, wird dies beim Zn/Cu-Paar durch Kräfte bewirkt, die innerhalb des Systems liegen. Dass zwischen zwei in Berührung befindlichen verschiedenen Metallen keine Potentialdifferenz bestehen kann, folgt theoretisch schon aus der Maxwell'schen Theorie, derzufolge sich der Aether wie eine incompressible Flüssigkeit verhält und elektrischer Potential den Druck der Flüssigkeit bedeutet. Im Ruhestand kann also innerhalb der Leiter, wo der Aether frei beweglich ist, keine Druckdifferenz bestehen. Praktisch ist dies die einzige Möglichkeit, sich aus einem unendlichen Gewirre sich widersprechender Konsequenzen zu ziehen, auf die man stiesse, falls man auch nur die geringste Potentialdifferenz für den Ruhestand annahme. Diese neue Annahme ist von der grössten theoretischen Tragweite, und sie zieht mehrere neue fundamentale Begriffsbildungen nach sich. Man muss namentlich eine Kapazität einführen, die von dem Volum der beim Voltaschen Fundamentalversuch angewandten Metalle abhängt. Daraus ergiebt sich eine Elektrizitätszufuhr bei konstantem Potential (die analog ist der Wärmezufuhr bei konstantem Druck). Infolgedessen ist der Potentialbegriff schärfer zu fassen als bisher. Man muss nämlich zwischen mathematischem und physischem Potential unterscheiden. Das letztere besitzt eine von der elektrischen Intensität unabhängige Grosse, das erstere dagegen hängt zusammen mit ihr, zufolge der mit Hülfe elektrischer Teilchen aufgebauten Potentialtheorie, die weiterhin zum Ausbau einer idealistischen Elektrostatik benutzt wurde.

Fliesst nämlich von einer Kugel mit dem Radius r eine Elektrizitätsmenge e weg, so muss man auf ein Potential $\frac{e}{r}$ schliessen. Physikalisch kann jedoch bei konstantem Potential auch Elektrizität wegfliessen. So fliessen durch statische Induktion auf eine Kugel, die mit der Erde in Verbindung steht, die verschiedensten Elektrizitätsmengen ab, je nach der Stärke der induzierenden Ladung und der Entfernung dieser Ladung von unsrer erstgenannten Kugel. Das Potential dieser bleibt aber = o. Ihre Kapazität ist konstant = r. Daraus folgt, dass die Kapazität des Systems sich verändert. Nun fliessen die Elektrizitätsmengen aber doch nur von der Kugel ab, nicht von der Umgebung, es ist also ganz widersinnig, der Kugel eine konstante Kapacität zuzuschreiben, wie es die jetzige Elektrostatik thut. Man ging jedoch auf diesen Sachverhalt gar nicht ein, da aus dieser Auffassungsweise doch weiter nichts zu entspringen schien, und sprach nur von der Kapazität des ganzen Systems. Die geschilderte Auffassungsweise und Analisierung des Vorganges hat jedoch nun durch den Voltaschen Fundamentalversuch hohe aktuelle Bedeutung erlangt. Da man elektrische Kapazität als diejenige Elektrizitätsmenge definierte, welche nötig ist, das Potential des Körpers um 1 zu erhöhen, so setzte man stillschweigend voraus, dass die Kapazität eines gegebenen Körpers eine konstante ist, dass sich also das Potential notwendig ändern müsse. Nach der mit Hülfe fernwirkender elektrischer Teilchen aufgebauten Elektrostatik müsste dies freilich auch theoretisch der Fall sein. Genau so wie sich bei Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur Kapazität und Druck eines gasförmigen Körpers ändern, so hier bei Zufuhr von Elektrizität bei konstantem Potential elektrische Kapazität und elektrische Intensität. Die Begriffe der alten Elektrizitätslehre reichen also nicht aus. Es kann nicht nur ohne aussere Kräfte, sondern überhaupt ohne eine irgendwo präexistierende Potentialdifferenz eine Ladungsverschiedenheit bestehen. Es hängen also Intensität und Potential physikalisch im allgemeinen überhaupt nicht zusammen. Man fand, dass die fernwirkende Ladung einer elektrischen Kugel auch geändert wird durch verschiedene Gase, welche die Kugel umgeben, und nahm an, dass die Kapazität der Kugel auch von jenen Gasen abhange. Wir müssen nun den weiteren Schritt thun, der Kugel überhaupt keine konstante Kapazität zuzuschreiben, sondern nur unter Angabe der übrigen Umstände.

Denken wir uns im Innern einer Hohlkugel zwei Körper, von denen der eine +, der andere − geladen ist, die Kugel mit der Erde verbunden, so ist deren Potential = o,

und ihre Oberfläche ist zum Teil +, zum Teil — geladen, und es lässt sich auf der Oberfläche eine Linie ziehen, welche die + und — elektrischen Teile von einander trennt. Aehnlich ist es bei einem Zn/Cu-Paar. Die im soeben geschilderten Falle durch ein im Innern der Kugel verborgenes entgegengesetzt elektrisiertes Körperpaar erzeugte Scheidungskraft wird bei einem Zn/Cu-Paar durch den Unterschied der Wärmebewegung im Zn und Cu bewirkt. Die Ladungsverschiedenheit kann durch eine fingierte Potentialdifferenz gemessen werden, aber in letzterem Falle ist sie nicht da. Während eben eine präexistierende Potentialdifferenz dazu gehört, um durch die gewöhnlichen Mittel der Elektrostatik eine Ladungsverschiedenheit zu erzeugen, ist das mittels eines Zn/Cu-Paares ohne solche irgendwo vorhandene präexistierende Potentialdifferenz möglich. Im Zn ist die Tendenz vorhanden, infolge der anderen molekularen Bewegungen und Distanzen, als sie im Cu vorhanden sind, ein grösseres Potential (Aetherdruck) zu erzeugen als in diesem, wodurch eben eine Verschiebung des Aethers (Elektrisierung) eintritt in Richtung Zn→Cu, falls man sie in Berührung bringt, der am Schluss in der ganzen Kombination vorhandene Aetherdruck hat aber überall denselben Wert. Das Spannungsgesetz Volta's ist der natürliche Ausdruck dieses Sachverhalts. Es besagt bekanntlich, dass falls man die Potentialdifferenzen zwischen zwei Metallen M und N durch (M, N) bezeichnet, dass zwischen 3 Metallen A, B und C: $(A, B) + (B, C) + (C, A) = 0$. Dies ist selbstverständlich, wenn jeder einzelne Wert $= 0$ ist.

Denkt man sich nun je einen Stab aus Zn und Cu zusammengelötet, in Form eines Hufeisens gebogen und zwischen den Schenkeln ein Pendel aufgehängt, so bewegt sich dieses zwischen den Schenkeln hin und her, indem es durch die Verschiedenheit der elektrischen Intensität an der Oberfläche des Zn und Cu getrieben wird, + Ladung von Zn aufnimmt und sie zum Cu überträgt und an dessen Oberfläche sie gegen — Ladung austauschend. Während dieser Pendelbewegungen finden im Innern des Zn/Cu-Paares in Richtung vom Cu zum Zn Stromstösse statt; findet pro Stromstoss ein Elektrizitätstransport e, pr. Sekunde n solche Stösse statt, so ist dies ein Strom von der Intensität $i = n e$ und daraus berechnet sich, falls W der Widerstand des Kreises, eine elektromotorische Kraft $E = i W = n e W$. Die Energie des Stromes stammt aus der Umgebung und fliesst in Form von Wärme dem während des Betriebes sich abkühlenden Zn zu, weil der Strom eben durch den Ueberschuss des im Zn erzeugten Aetherdruckes über den im Cu erzeugten getrieben wird.

Man sieht also, dass in dem Moment, in dem ein Stromstoss vom Cu zum Zn stattfindet, um die konventionelle Ausdrucksweise über Richtung des elektrischen Stromes zu gebrauchen, also ein Aetherabfluss vom Zn zum Cu erfolgt, durch die ganze Oberfläche des Zn Wärme zuströmt. Dies ist ein bis jetzt noch nicht erkannt gewesenes thermoelektrisches Phänomen.

Da durch die ganze Oberfläche eines Zn-Stückes beim Einsetzen des Voltastromes Wärmezufuhr stattfindet, zwischen den beiden zur Anstellung des Versuches dienenden Stücken aber kein Potentialsprung während der Ruhe bestehen soll und ausserdem an der Kontaktstelle Erwärmung eintritt, falls das Zn mit Eisen oder einem andern Metall kombiniert ist, das in der Seebeek'schen Reihe in umgekehrter Folge als in der Volta'schen sich an das Zn schliesst, so muss man annehmen, dass an der Kontaktstelle während der Bewegung ein neues Potential auftritt. Es ist daher zweckmässig, es thermoelektrokinetisches Potential zu nennen. Bei umgekehrter Stromrichtung wirkt es treibend, wodurch sich die Kontaktstelle abkühlt. Die kalorische Wirkung dieses Potentials kann man daher ausschalten, indem man einen Wechselstrom durch die Kontaktstelle schickt. Die Wirksamkeit der ersten E. M. K. hängt aber von der Richtung des Stromes, der das Zn durchfliesst, offenbar nicht ab, falls seine Intensität von derjenigen ist, die der von uns Voltastrom genannte besitzt. Es muss sich also eine Metallkombination bei Durchsendung eines Wechselstromes von der Intensität des Voltastromes stets abkühlen. Dies wäre ein Phänomen, das sich als viertes dem Seebeck-, Peltier- u. Thomson'schen anreiht.

Es liegt dann nahe, zu untersuchen, ob es nicht noch ein fünftes Phänomen giebt, das man erhielte, indem man einen Wechselstrom von der Intensität des Voltastroms durch ein durchaus homogenes Metallstück sendet. Die eine Phase des Stromes würde abkühlend wirken, die andere die inneren Spannungszustände wieder ausgleichen, welche durch die erste hervorgerufen wurden. Der Effekt wäre proportional der Stromstärke; nebenher liefe dann die dem Quadrat der Stromstärke proportionale Joule'sche Wärme,

welche für Stromstärken von der genannten Grössenordnung zu vernachlässigen wäre, gegenüber der Wirkung, die der ersten Potenz proportional ist.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Gloria-Erregersalz (Salmiakcalcidum).

Der wesentliche Vorteil der mit Gloria-Erregersalz beschickten Elemente besteht darin, dass dieselben neben starkem Strom und hoher Spannung sehr konstant und gleichmässig wirken und bei grossem Erholungsvermögen gut depolarisieren und $2^1/_2$ mal grössere Lebensdauer haben. Sodann erfordern solche Elemente keinerlei Unterhaltung, weil Gloria-Erregersalz — im Gegensatze zu Salmiak — nicht auskrystallisiert, nicht austrocknet und nicht einfriert. Die Elektroden bleiben stets rein und verbrauchen sich sehr gering, wohingegen Salmiak und Chlorzink die Zink-Elektroden stark verbrauchen und auf denselben unlösliche Oxydkrusten ablagern, was bei Anwendung von Salmiakcalcidum nicht der Fall ist.

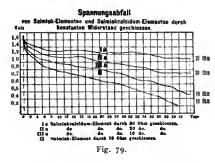


Fig. 79.

Als Beweis für die grössere Leistungsfähigkeit der Salmiakcalcidum-Elemente gegenüber Salmiak-Elementen dienen die Prüfungs-Resultate. Die Ergebnisse der Prüfung sind in der obenstehenden Figur graphisch dargestellt. Man erkennt, dass der Abfall der Spannung bei Salmiakcalcidum-Elementen auch bei starker Dauerbeanspruchung erheblich geringer ist, als bei Salmiak-Elementen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass ein Element mit Salmiakcalcidumlösung wesentlich mehr leistet, als mit gewöhnlicher Salmiaklösung, und zwar beträgt die

Mehrleistung in den ersten 15 Tagen . . 25%
Mehrleistung „ „ „ 30 „ . . 30%
Mehrleistung „ „ „ 45 „ . . $33^1/_3$%

u. s. w., sowie dass die Haltbarkeit bei Füllung mit Salmiakcalcidum eine wesentlich höhere ist, als bei Füllung mit gewöhnlichem Salmiak. Nimmt man als Durchschnittswert der niedrigsten Spannung 1,0 Volt an, so ergiebt sich eine $2^1/_2$ mal grössere Haltbarkeit bei Füllung mit Salmiakcalcidum gegenüber Salmiak.

Als vorteilhaft ist das Nichtaustrocknen, das Ausbleiben der Krystallbildung, sowie das Reinbleiben der Elektroden hervorzuheben, was namentlich auch für Trockenelemente sehr wertvoll ist.

Gloria-Erregersalz wird in gesättigt wässeriger Lösung verwendet (für nasse Elemente 300 Gramm Gloriasalz in 1 Liter Wasser gelöst. Für Trockenelemente je nach deren Aufbau 400 bis 500 Gramm pro Liter). Das Salz löst sich sehr leicht. Zum Lösen eignet sich jedes Wasser, am besten weiches Wasser. Bei Verwendung von hartem Wasser entsteht eine vorübergehende Trübung, die aber von selbst verschwindet. Gloriasalz-Elemente sollen nicht mit Salmiak-Elementen in einer Batterie vereinigt werden.

Das Salz ist zu beziehen durch die Chemische Fabrik Busse, Hannover-Linden.

Ueber das elektrolytische Beizen von Metallen.
(Elektrotechn. Anzeiger, 22, 108.)

Metallplatten werden in der Regel gebeizt, indem man sie in saure oder alkalische Lösungen taucht. Bei Eisen, Kupfer und Legierungen des letzteren verwendet man Säuren, dagegen bei Aluminium und Zink alkalische Lösungen. Diese Beizverfahren erfordern aber viel Zeit und sind teuer; die Lösung wird allmählich schwächer; es ist ferner auch schwer in dem Fall, in welchem das Metall einen gewissen Wert besitzt, das Metallsalz wieder aus der Lösung zu gewinnen; endlich ist die Wirkung der Bäder eine zerstörende, was für die betreffenden Einrichtungen von grossem Nachteil ist und auch für den Arbeiter schädlich werden kann. Ausserdem ist es schwer, die Säure zu entfernen, wenn man dieselbe nicht mehr benutzen kann. Es ist schon eine grosse Anzahl von elektrolytischen Verfahren vorgeschlagen worden, aber nur ein einziges, nämlich dasjenige von Cowper-Coles ist in die Praxis eingeführt worden und zwar findet dasselbe zum Beizen von Dampfkessel-Wasserröhren Verwendung. Diese Methode besitzt jedoch den Uebelstand, dass ein Säurebad erforderlich ist. Die Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien-Budapest, hat sich ein Beizverfahren patentieren lassen, welches in bezug auf Schnelligkeit und Oekonomie des Prozesses günstige Resultate liefern soll. Dasselbe ist nach

»L'Electricien« für sämtliche Metalle verwendbar; das Bad wird mit dem Gebrauch nicht schwächer. Man kann das aufgelöste Metall leicht wieder gewinnen, falls es die Mühe lohnt; ferner ist die Lösung neutral und kann ohne irgend welche Umstände herausgenommen werden. Der benutzte Elektrolyt ist eine alkalische Salzlösung. Das zu beizende Metall bildet die eine Elektrode, während die andere aus Kohle oder aus einem Metall, welches nicht angegriffen wird, besteht. (Wie wir später sehen werden, kann dieselbe auch aus dem zu bearbeitenden Metall hergestellt sein.) Kommen Eisen, Kupfer oder Legierungen des letzteren in Frage, so wird das Metall als Anode benutzt. Das Metalloxyd, welches sich an der Anode bildet, wird durch das Alkalioxyd wieder zersetzt, so dass der Elektrolyt beständig regeneriert wird. Zink und Aluminium werden dagegen als Kathoden verwendet. Es bildet sich an der Kathode eine Verbindung des Alkalis mit dem Zink oder Aluminium, auf welche die freigewordene Säure des Alkalisalzes einwirkt, so dass das Zink und Aluminium als Oxyde gefällt werden. Das Bad kann auch zur Entfettung metallischer Oberflächen dienen; in diesem Falle bildet das Metall die Kathode, und die alkalische Lösung, welche das Durchfliessen des elektrischen Stromes erzeugt, löst das Fett. Verwertet man das Bad zum Beizen von Schwarzblech, welches für die Fabrikation von Weisblech bestimmt ist, so geht der Prozess in folgender Weise vor sich: Man nimmt als Elektrolyt eine 20 prozentige Lösung von Natriumsulfat (wie es fabrikmässig hergestellt wird); das zu behandelnde Eisen stellt die Elektroden dar. Man lässt zunächst einen Strom eine bestimmte Zeit in derselben Richtung hindurchfliessen, so dass die Bleche, welche die Anoden darstellen, gebeizt werden, während die als Anoden dienenden Bleche entfettet werden. Man nimmt dann die gebeizten Bleche heraus, ersetzt sie durch neue und kehrt die Stromrichtung um, so dass die Bleche, welche man vorher entfettet hatte, jetzt gebeizt, und die neu in das Bad eingestellten Bleche entfettet werden. Ist das Verfahren beendet, so wird der Strom unterbrochen, man entfernt die gebeizten Bleche aus dem Bade, bringt neue an deren Stelle und kehrt abermals die Stromrichtung um. Dieser Prozess wird stets in der Weise fortgesetzt, dass die Bleche zunächst entfettet und dann gebeizt werden. Die Dauer des Verfahrens ist selbstverständlich von der Stromstärke abhängig; mit einem Strom von 60—120 Ampère pro qm Oberfläche des zu beizenden Bleches dauert dasselbe ungefähr eine halbe Stunde. Da jedes Blech zwei Behandlungen unterworfen werden muss, so beträgt der Stromverbranch 60—120 Ampèrestunden pro qm Blech. Bei einer mittleren Spannung von 4 Volt ist der angegebene Energieverbrauch ein sehr geringer, nämlich 240 bis 480 Wattstunden pro qm Blech. Die Bleche werden in Rahmen aus Eisendraht geschoben; der letztere ist mit Blei überzogen, damit er vom Elektrolyten nicht (?) angegriffen wird. Die Rahmen besitzen einen Hohlraum von ca. 20 mm Breite und am oberen Teile resp. seitlich eine Oeffnung zum Einbringen des Bleches. Dieses berührt an mehreren Punkten den Rahmen, damit es sich nicht werfen kann und ein genügender elektrischer Kontakt vorhanden ist. Die Rahmen werden parallel zu einander aufgestellt und unter sich durch Holzstücke isoliert. Ferner werden die Rahmen 1, 3, 5, 7 etc. mit einem Leitungsdraht verbunden, während die dazwischen liegenden Rahmen 2, 4, 6 etc. die andere Elektrode bilden und mit dem anderen Leitungsdraht in Verbindung stehen. Die Behälter für die Bäder sind in der Regel aus Beton hergestellt, die gesamten Elektroden können zur Auswechslung der Bleche auf einmal herausgehoben werden. Wenn man den Strom hindurchfliessen lässt, findet eine starke Gasentwicklung statt, und die Lösung wird trübe; die Flüssigkeit erwärmt sich und es bilden sich schwarze oder rotbraune Flocken von Eisenoxydhydrat, welche sich am Boden des Behälters absetzen oder an der Oberfläche schwimmen. Mittels einer Pumpe schafft man die trübe Flüssigkeit in einen Reinigungsapparat, von wo man dieselbe in das Bad zurückbringt. Die Spannung beträgt ungefähr 4 pCt. pro Zelle; man kann bei Benutzung einer höheren Spannung mehrere solcher Zellen auf einmal behandeln. Das Verfahren ist in einer grossen Blechfabrik in Teplitz (Böhmen) erprobt worden, und man ist gegenwärtig beschäftigt, eine Anlage einzurichten, um das Verfahren im grossen auszuführen.

Einwirkung von Wasser auf Blei. (Bissarié, »Bull. des sciences pharmacolog«).

Verfasser hat nach einem Berichte d. Ztschr. neue experimentelle Untersuchungen angestellt, um die vielumstrittene Frage von der Schädlichkeit der Wasserleitungsbleiröhren endgiltig zu entscheiden. Er brachte destilliertes Wasser, Lösungen von Chlornatrium (Kochsalz) (1 : 1000), von Kaliumnitrat (1 : 1000), von Natriumsulfat (1 : 1000), von Calcium- und Ammoniumsalzen, von Gemischen aller dieser Salzlösungen, sowie Trinkwasser und kohlensaures Wasser mit reinem Blei, sowie solchem, welches mit einem anderen Metall (Kupfer, Messing, Eisen, Nickel) in Kontakt war, längere Zeit in Berührung und stellte dann fest, ob eine Lösung von Blei stattgefunden hatte. Es ergab sich: 1. Wasser und alle Salzlösungen greifen Blei mehr oder weniger an, wenn es sich im Kontakt mit einem anderen Metall (Kupfer, Messing, Eisen, Nickel) befindet. Das Einwirkungsprodukt ist Bleihydroxyd. 2. Am energischsten wirken ein: reines Wasser, Nitratlösungen und Lösungen von Chloriden. Solche Flüssigkeiten greifen Blei schon in Gegenwart von Luft an, ohne dass es sich im Kontakt mit anderen Metallen befindet. Bikarbonatlösungen und kohlensaure Wässer wirken an sich kräftig auf Blei ein, doch wird die Einwirkung durch die sich bald bildende Schicht von unlöslichem Bleikarbonat, mit welchem sich das Metall über-

zieht, aufgehoben. Da die meisten Trinkwässer Bikarbonate und Sulfate enthalten, so greifen dieselben Blei nur in geringem Masse an, doch findet stets eine Einwirkung statt, wenn sich das Blei mit einem anderen Metall im Kontakt befindet, besonders wenn die Rohren neu sind. Auch ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass Trinkwässer nur wenig Bikarbonate, hingegen reichliche Mengen von Chloriden und Nitraten enthalten können. Die Gefahren, welche die Einwirkung von Trinkwasser auf Blei für die Konsumenten mit sich bringt, würden wesentlich vermindert werden, wenn man bei der Verwendung von Bleirohren zu den Leitungen jeden Kontakt des Bleies mit einem anderen Metall — mit Messinghahnen und dergleichen — vermeiden und das Wasser vor dem Austritt zum Gebrauch durch eine Filtriervorrichtung von etwa mechanisch mitgerissenen Bleiverbindungen reinigen würde. Das Verzinnen der Bleirohren hat sich nicht bewährt, da durch die Kontaktwirkung zwischen Blei und Zinn elektrische Einwirkungen stattfinden und Korrosionen an der inneren Fläche der Rohren entstehen. Ein Zusatz von Kalk zu stark kohlensäurehaltigen Wässern ist nicht empfehlenswert, denn hierdurch wird die Bildung von Bleikarbonat, welches gerade einen Schutz gegen die Einwirkung des Wassers auf Blei bewirkt, aufgehoben. Der Verfasser hat sich überzeugt, dass ein Wasser, welches eine sehr geringe Einwirkung auf Blei ausübte, nach Zusatz von Kalk das Metall in weit hoherem Masse angriff. Im allgemeinen ist nach diesen Untersuchungen darauf zu achten, dass die bleiernen Wasserleitungsröhren nicht in unmittelbare Berührung mit anderen Metallen kommen, wenn nicht die lösende Wirkung des Wassers auf Blei wesentlich ehoht werden soll.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien. — W. A. Th. Müller und Adolf Krüger in Berlin. — D. R. P. 111406.

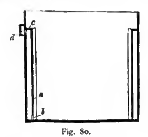


Fig. 80.

Die an dem Batteriegefäss zur Führung der Elektroden angebrachten Rippen *a* sind hohl ausgeführt, wodurch senkrechte Kanäle entstehen, die unten durch

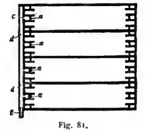


Fig. 81.

Oeffnung *b* mit dem Batterieraum und oben durch Oeffnungen *c* mit der Zuführungsrinne *d* verbunden sind. Letztere ist vollständig abgeschlossen und mit einem Entlüftungshahn und dem Schlauchzapfen *e* zum Anschluss an den die Erregerflüssigkeit enthaltenden Vorratsbehälter versehen. Durch Heben des letzteren fliesst die Flüssigkeit aus diesem in das Batteriegefäss. Das Entleeren erfolgt nach Schliessen des Entlüftungshahnes durch Senken des Vorratsbehälters, indem aus der zuvor vollständig gefüllten Rinne *d* die Flüssigkeit abfliesst und dadurch die Flüssigkeit aus dem Batterieraum nachgesaugt wird.

Galvanisches Element mit nur einer Flüssigkeit. — Léon Guitard und Eugène Henri Roch in Paris. — D. R. P. 111407.

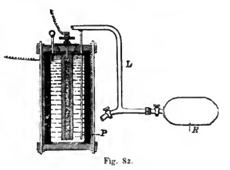


Fig. 82.

Die galvanische Batterie ist mit einem Behälter *R* verbunden, in welchem der gasförmige oder flüssige Erregerstoff unter Druck aufbewahrt wird. Dieser strömt durch die Rohrleitung *L P* in die Batterie und reichert das in letzterer befindliche Wasser an. Infolge des Ueberdrucks wird letzteres mit dem Erregerstoff übersättigt und in eine sehr wirksame Erregerflüssigkeit verwandelt. Als Erregerstoffe können beispielsweise Sauerstoff, Chlor, Brom oder Oxyde der letzteren benutzt werden.

Bleipresse zum Walzen von Stromsammlerplatten. — Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft vormals W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. 111500.

Mittels dieser Bleipresse werden Stromsammlerplatten gewalzt, deren Oberflächen in einzelne Felder mit schräg zur Walzrichtung verlaufenden Rippen zerlegt sind. Unmittelbar vor dem Mundstück der Presse

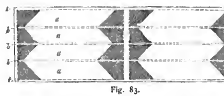


Fig. 83.

sind zwei Walzen *d e* angeordnet, die aus einzelnen, der Breite je eines Feldes *a* entsprechenden Scheiben *m n o p* mit schräg zur Walzrichtung verlaufenden Rippen und aus dünnen, dem Zwischenraum *b* der einzelnen Felder bezw. der Breite der seitlichen Ränder *f* entsprechenden

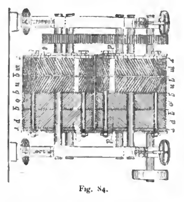


Fig. 84.

Scheiben *q r* bestehen. Je zwei neben einander liegende Scheiben *m n o p* besitzen entgegengesetzt verlaufende Rippen, zu dem Zweck, den beim Walzen in dem einen Felde in schräger Richtung entstehenden Druck stets durch den in dem benachbarten Felde entstehenden Druck nach der anderen Richtung aufzuheben und dadurch beim Walzen ein seitliches Verdrängen des Materials zu verhindern.

Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Wilhelm Stelaer in Kolonie Grunewald b. Berlin. — D. R. P. 111574.

Der Apparat hat die Form eines Cylinders. Die Elektroden sind so angeordnet, dass in Abständen von etwa 4 cm abwechselnd positiv und negativ-elektrische, durchlöcherte Platten, die aus Kohle, aus Metallsuperoxyden o. dgl. hergestellt sind, über einander lagern. Sämtliche positive, sowie sämtliche negative Platten sind durch Kohlenstäbe mit einander verbunden. Um eine Berührung dieser Stäbe mit den mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Platten zu verhindern, sind die Stäbe an diesen Stellen mit Glasröhren überzogen.

In den untersten Raum mündet das Rohr, welches die zu zersetzende Salzlösung zuführt; ausserdem ist eine Vorrichtung angebracht, um Luft bezw. Ozon einzuleiten, zu dem Zwecke, das austretende freie Chlor sofort zu oxydieren, wie schädliche Reduktionswirkung des Wasserstoffes auf die gebildeten unterchlorigsauren Salze aufzuheben, sowie die Salzlösung mechanisch gleichmässig zu verteilen. Die überschüssige Luft und etwa auftretende Gase werden durch ein Rohr im Deckel des Apparates abgeführt.

Isolationsplatte für die Elektroden elektrischer Sammlerbatterien. — Edwin Lyman Lobdell in Chikago. — D. R. P. 111576.

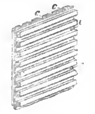


Fig. 85.

Eine aus durchlässigem Isolationsstoff bestehende Platte ist auf beiden Seiten mit Nuten versehen, von denen die Nuten auf der einen Seite die auf der andern Seite kreuzen. Die Tiefe der Nuten kann kleiner oder grösser als die halbe Plattendicke sein.

Sekundärelement. — Titus Ritter v. Michalowski in Krakau. — D. R. P. 112351.

Die aus Nickel hergestellte Kathode ist mit einem festhaftenden und leitenden Ueberzug von Nickeloxyd bedeckt. Dieser wird dadurch hergestellt, dass das Nickelmetall in reinem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen unter gewöhnlichem oder höherem Druck bei einer oberhalb 300° und unterhalb der Rotglut liegenden Temperatur erhitzt wird. Die Herstellung des Ueberzuges kann auch dadurch erfolgen, dass das Nickelmetall mit oxydierenden Stoffen wie Chloraten, Ammoniumnitrat und anderen behandelt oder in geschmolzenen sauerstoffhaltigen Elektrolyten bei der oben angegebenen Temperatur als Anode verwendet wird.

Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Bariumoxyd und Bariumsulfid im elektrischen Ofen. — Charles Schenck Bradley in Avon und Charles Borrows Jacobs in East Orange, V. St. A. D. R. P. 111667.

Ein inniges Gemenge von 137 Teilen Schwerspath und 7 bis 12 Teilen Kohle wird im elektrischen Ofen erhitzt. Dabei bildet sich anfänglich ein Gemenge von Bariumsulfid und Bariumsulfat. Infolge der durch die hohe Temperatur bedingten grösseren Affinität des

Bariums zum Sauerstoff als zum Schwefel, tritt aber beim weiteren Erhitzen eine Nebenreaktion ein, nach welcher sich ein grosser Teil des entstandenen Bariumsulfids mit dem nach unverändertem Bariumsulfat unter Bildung von Bariumoxyd umsetzt, $BaS + 3\,BaOS_4 = 4\,BaO + 4\,SO_2$, sodass neben 40 pCt. Sulfid etwa 60 pCt. Oxyd erhalten werden

Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler. — Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. D. R. P. 111912.

Das Verfahren bezweckt, die verbrauchte wirksame Masse elektrischer Sammlerplatten, welche hauptsächlich aus Bleischwamm, Bleisulfat und aus organischen Beimengungen besteht, auf möglichst vorteilhafte Weise aufzuarbeiten, wobei der Hauptwert des Verfahrens darin liegt, dass man als Endprodukt die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Akkumulatoren in äusserst feiner Verteilung erhält. Dies wird dadurch erreicht, dass man die genannte Masse, nachdem man dieselbe durch Waschen von freier Schwefelsäure befreit und dann getrocknet hat, mit kohlensaurem Alkali zwecks Umsetzung des Bleisulfats in Bleikarbonat, digeriert und dann bei einer Temperatur von 350—500° erhitzt.

Hierdurch werden einerseits die beigemengten organischen Stoffe vollkommen oxydiert und andererseits Bleioxyde erhalten, welche entsprechend der verwendeten Rohmasse eine äusserst feine Verteilung aufweisen.

Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — Charles Pollak in Frankfurt a. M., z. Z. in Pau, Frankreich. D. R. P. 112147.

Der Elektrolyt enthält organische Säuren der Fett- bezw. aromatischen Reihe, in denen zwei oder mehrere Carboxylgruppen, oder auch neben einer oder mehreren Carboxylgruppen eine oder mehrere Oxy, Keto- oder Aldehydgruppen sich befinden

—

Erregerflüssigkeit für galvanische Elemente. — Henry Blumenberg jr. in Wakefield, V. St. A. D. R. P. 112181.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus der Lösung eines Gemisches von Aluminiumsulfat, einem Chlorat und einem Bisulfat eines Alkali- oder Erdalkalimetalles.

ALLGEMEINES.

Gold in Australien. Die Goldproduktion in Australien ergab im letzten Jahr 4 458 805 Unzen gegen 3 542 064 Unzen im Jahre 1898. Die Totalproduktion des vergangenen Jahres verteilte sich wie folgt. West-Australien 1 643 876 Unzen; Queensland 947 227 Unzen; Victoria 862411 Unzen; Neu-Süd-Wales 509418 Unzen; Neu-Seeland 385 773 Unzen; Tasmania 80 100 Unzen; und Süd-Australien 30000 Unzen. Die Vermehrung der Goldproduktion in West-Australien betrug im letzten Jahre 593 692 Unzen.

Ein neues Nickelerz wurde in den Kupferbergwerken im Distrikt Houghton (Mich.) entdeckt. Anfangs nahm man an, es handele sich bei dem neuen Stoffe, dem man nach seinem Fundorte den Namen »Mohawkite« gegeben hat, um ein Kupfersulfid, aber durch eine genaue Analyse wurde festgestellt, dass das Mohawkite ein neues Mineral, und zwar ein Arsenid von Kupfer, ähnlich dem Domeykit, sei. Bei dem stetig zunehmenden Verbrauch von Nickel ist dieser Fund von grosser Bedeutung, und Houghton dürfte durch denselben, wie die »Ill. Ztg. f. Blechind.« schreibt, für unternehmende Kapitalisten ein sehr interessanter Ort werden.

Als Putzmittel und besonders auch für galvanoplastische Zwecke empfiehlt die »Seifensiederzeitung« folgende Mischungen

Rote Putzpomade lässt sich auf 4 Arten herstellen:

I. 5 Teile gelbes Vaselin oder Schweinefett werden geschmolzen und 1 Teil Englischrot darin verrührt.

II. Man erwärmt 4 Teile festes russisches oder amerikanisches Mineralöl und 1 Teil Schweinefett und verrührt darin 5 Teile feines Englischrot.

III. 2 Teile Vaselin- und 2 Teile Palmöl werden geschmolzen, dann 1 Teil Eisenoxyd, 4/5 Teil Tripel und 1/25 Teil Oxalsäure durchgerührt.

IV. 54 Teile Fettsäure, 36 Teile Bimssteinpulver, 10 Teile Englischrot.

Weisse Putzpomade lässt sich am besten durch Verarbeiten von weisser Schmierseife, Olein oder Vaselin mit ungefähr 50 % feinst geschlemmter Kreide herstellen.

Auch aus etwa 30 Teilen weisser Schmierseife, 5 Teilen weissem Tripel, 5 Teilen feinstem Bimssteinpulver und ungefähr 20 Teilen pulverisierter Kreide kann man solche Putzpomade anfertigen.

Gewöhnlich werden, wie die »Seifensiederzeitung« seiner Zeit mitgeteilt hat, die Putzpomaden mit Mirbanöl parfümiert.

Putz- bezw. Silberputzseifen.

I. 24 Pfd. Cocosöl, 12 Pfd. 38grädige Lauge, 3 Pfd. Englischrot mit 3 Pfd. Wasser gemischt, 32 g Salmiakgeist werden der verbundenen Masse eingerührt.

II. 25 Pfd. Cocosöl, 12 Pfd. 38grädige Lauge, 10 Pfd. Tripel, 10 Pfd. feines Bimssteinpulver, 30 Pfd. pulverisierte Kreide. Die gut gemischten Pulver werden der Seifenmasse nach und nach unter Rühren zugesetzt.

III. In 50 Pfd. flüssiger Cocosseife werden 4 Pfd. Tripel, sowie 2 Pfd. pulverisierten Alaun, 2 Pfd. Weinsteinsäure und 2 Pfd. Bleiweiss eingerührt.

IV. Man mischt 25 Pfd. flüssige Cocosseife mit 4—5 Pfd. geglühtem oxalsaurem Eisenoxyd.

Putzwasser.

I. 100 Teile Schlemmkreide, 200 Teile Spiritus und
5 10 Teile Salmiakgeist werden zusammengeschüttelt.

II. 1 1/2 l Spiritus, 1 Pfd. Salmiakgeist, 1 1/2 Pfd. Olein, 100 gr. Putzpulver

Bei der elektrolytischen Raffinierung des Kupfers fallen als Nebenprodukte Gold und Silber in gar nicht unbedeutenden Mengen ab, indem nach einem von dem englischen Chemiker Cowper-Coles kürzlich in London gehaltenen Vortrag bei der elektrolytischen Darstellung von 180 000 t Reinkupfer im Werte von 180 Mill. Mk. im letzten Jahre gleichzeitig für 50 Mill. Mk. Silber und 8 Mill. Mk. Gold nebenbei produziert worden ist. Diese grossen Zahlen zeigen, meint das »L. T.«, von welcher Bedeutung jetzt schon die Gewinnung von Kupfer mittels der Elektrizität geworden ist. Diese erst seit etwa 5 Jahren bestehende Industrie dürfte sich in Zukunft noch weit mehr ent-

wickeln, besonders da man bereits mit bestem Erfolg sich auf die direkte Herstellung von Halbfabrikaten, wie nahtlosen Kupferrohren von beliebigem Masse und in vorzüglicher Festigkeit geworfen hat.

Höhere Gefahr durch elektrische Ströme nach dem Genuss von Alkohol. Man nimmt allgemein an, dass der elektrische Strom erst bei 500 Volt Spannung tödlich wirkt. Wissenschaftliche Untersuchungen haben indessen festgestellt, dass nach reichlichem Genuss von Spirituosen die Widerstandskraft gegen Elektrizität bedeutend herabgesetzt ist. Dafür spricht z. B. jenes aus Magdeburg gemeldete Vorkommnis, bei welchem zwei etwas angetrunkene Arbeiter durch Berührung der elektrischen Leitungen getötet wurden, obgleich der Strom in dem einen Falle nur 230 Volt, in dem anderen sogar nur 130 Volt Spannung hatte. Es sind auch schon Fälle beobachtet worden, in denen Drehstrom bei 110 Volt Spannung schon tödlich gewirkt hat, und zwar wenn grössere Mengen (Ampère) durch den menschlichen Körper gehen, welcher durch blosse Füsse mit der Erde in leitender Verbindung steht. Man wird daher gut thun, Alkoholiker von der Bedienung elektrischer Anlagen streng auszuschliessen, wenn Wechselströme zur Anwendung kommen. Nach den zahlreich angestellten Tierversuchen hat sich ergeben, dass der Tod nicht, wie vielfach angenommen wird, durch Lungenlähmung, sondern durch Herzstillstand eintritt; die Atembewegungen dauern nämlich noch einige Minuten, wenn auch schwach, fort. Das wirksamste Rettungsmittel ist deshalb die Einführung der künstlichen Atmung. Denn wenn die Lunge in Thätigkeit erhalten wird, kann das Herz von dem elektrischen Schlage sich wieder erholen und von neuem schlagen. Die künstliche Atmung muss natürlich sofort eingeleitet und lange genug fortgesetzt werden.

Ein neuer internationaler Preis ist auf Grund des Vermächtnisses des verstorbenen Physikers Prof. Hughes von der Londoner Royal Society gegründet worden, wofür die Summe von 80000 Mk. zur Verfügung stand. Es soll darnach jährlich eine goldene Medaille mit dem Bildnis des verstorbenen Gelehrten geprägt und für eine selbständige Arbeit auf dem Gebiete der Elektrizität und des Magnetismus oder deren Anwendung verliehen werden. Solche Arbeiten können bereits vor dem Termin der Verleihung erschienen sein, aber nicht mehr als ein Jahr vorher. Die Bewerbung kann ohne Unterschied des Geschlechtes und der Nationalität erfolgen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Bermbach, Dr. W. Elektrizitätswerke, elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung. Gemeinverständliche Darstellung. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 130 Abbildungen. Wiesbaden 1900. Verlag v. Lützenkirchen und Bröckling. Preis M. 3.60.

Wir haben bereits früher (Jahrg. VI, S. 42) auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen und bringen das Erscheinen der neuen Auflage hiermit zur Kenntnis.

Pauls Führer durch die elektrotechnische Litteratur. Zweite ergänzte Auflage. Verlag von Johannes Paul, Leipzig.

Taucher, Konrad, technischer Leiter der kunstgewerblichen Werkstätte, Bronzewarenfabrik und Erzgiesserei von Paul Stotz (G. m. b. H.) in Stuttgart. **Handbuch der Galvanoplastik** oder der elektro-chemischen Metallüberziehung in allen ihren Anwendungsarten. Neu bearbeitet nach dem heutigen Stande der Technik. Sechste Auflage des Roseleur-Kasekowsky'schen Handbuches. 24 Bogen 8° mit 1 Porträt und 38 in den Text gedruckten Abbildungen. Frankfurt a. M. Verlag von Heinrich Keller. Preis broschiert M. 5.—, gebunden M. 6.—.

Das Werk, welches von einem Praktiker geschrieben und für den Praktiker bestimmt ist, enthält eine Fülle wertvoller Ratschläge, welche man in den von reinen Gelehrten verfassten Werken über den gleichen Gegenstand vergeblich suchen wird. Es ist nach den gegebenen Angaben möglich, sofort zu arbeiten, da alle Details, welche zu Fehlern Veranlassung geben könnten, ausführlich besprochen sind. Auch für den Einkauf und Bezug der Rohmaterialien sind eine Anzahl bedeutsamer Winke gegeben, ebenso über deren Eigenschaften. Schon der Umstand, dass das Werk, welches auch eine ausführliche Abhandlung über das Aluminium, dessen Eigenschaften und Anwendungsarten enthält, nunmehr in sechster Auflage vorliegt, ist der beste Beweis für seine Brauchbarkeit in der Praxis.

Hardin, Willet, L. Ph. D. Die Verflüssigung der Gase, geschichtlich entwickelt. Uebersetzt von Professor Dr. J. Traube an der Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 42 Abbildungen. Stuttgart 1900. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 6.—.

Die Verflüssigung der Gase ist eines der interessantesten Kapitel der modernen Chemie, und der Verfasser hat es meisterhaft verstanden, ein klares Bild aller Methoden zur Verflüssigung der Gase in historischer Entwickelung zu geben. Da in Deutschland ein ähnliches Werk noch nicht erschienen ist, so ist das Erscheinen dieser musterhaften Uebersetzung aufs Freudigste zu begrüssen, umsomehr, da dieses Werk gleichzeitig ein Kompendium der über die Verflüssigung der Gase erschienenen Litteratur darstellt.

Thomson, J. J. D. Sc. F. R. S. Prof. Die Entladung der Elektrizität durch Gase. Aus dem Englischen übersetzt von Dr. Paul Ewers. Ergänzt und mit einem Vorwort versehen von Dr. Hermann Ebert, Prof. an der technischen Hochschule zu München. Leipzig 1900. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 4.50.

Die Erscheinungen der Gasentladungen gewinnen für immer weitere Kreise Interesse und eine grosse Anzahl von Forschungen auf diesem Gebiete sind aufs Engste mit dem Namen J. J. Thomson verknüpft. Besonders über die Art und Weise der Elektrisierung von Gasen hat er in vorliegendem Werke reiches Material niedergelegt; die von berufenster Seite vorgenommene Uebersetzung schliesst sich dem Originale aufs engste an und erweitert dasselbe insofern, als die seit 1898 noch gewonnenen weiteren Erkenntnisse in Citaten nachgetragen wurden.

Förster, Fritz, Oberingenieur. **Die elektrotechnische Praxis.** Praktisches Hand und Informationsbuch für Ingenieure, Elektrotechniker, Montageleiter, Monteure, Betriebsleiter und Maschinisten elektrischer

Anlagen, sowie für Fabrikanten und Industrielle in 3 Bänden. I. Band: Dynamo-elektrische Maschinen end Akkumulatoren. Berlin, Louis Marcus, Verlagsbuchhandlung. 1900. Preis 4,50 M.

Vorliegendes Werk ist auf drei Bände berechnet. Der nunmehr vorliegende erste Band enthält die Dynamo-elektrischen Maschinen und die Akkumulatoren. Das Werk, welches auch für diejenigen bestimmt ist, welche sich erst in das Gebiet der Elektrotechnik einarbeiten wollen, zeichnet sich durch eine klare Behandlung des Stoffes aus, die bei aller Ausführlichkeit doch kurz und prägnant ist. Der Stoff ist trotz alledem erschöpfend behandelt, und stellt das Werk ein in sich geschlossenes Ganzes dar. Wir empfehlen dasselbe insbesondere zum Studium.

Nernst, Prof. Dr. W. Theoretische Chemie vom Standpunkt der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Dritte Auflage. Mit 36 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart 1900. Verlag von Ferdinand Enke. M. 16.—.

Wir haben bereits bei Erscheinen der zweiten Auflage dieses Werkes die grossen Vorzüge derselben gewürdigt (s. diese Zeitschrift V. 256). Der Umstand, dass innerhalb eines so kurzen Zeitraums die Herausgabe einer neuen Auflage nötig wurde, ist der beste Beweis für den Wert dieses Buches. Da gegenüber der vorigen Auflage wenig geändert oder eingefügt wurde, so möge es genügen, wenn wir unsere Leser auf das Erscheinen derselben aufmerksam machen.

Arendt, Prof. Dr. Rudolf. Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. Für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterrichte. Dritte, vermehrte Auflage. Mit 878 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer Tafel. Hamburg und Leipzig 1900. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 20.—.

Der Herr Verfasser hat in vorliegendem Werke die Erfahrungen jahrzehntelangen Wirkens auf dem Gebiete der Technik der Experimentalchemie niedergelegt. Schon aus diesem Umstande geht hervor, dass der Inhalt ein in jeder Hinsicht den Bedürfnissen entsprechender sein muss. Und in der That finden wir in diesem Buche über jede etwa an den Experimentierenden herantretende Frage den genauesten Aufschluss. Es wird zunächst die Einrichtung des Hörsaals behandelt; hieran schliesst sich eine ausführliche Beschreibung des Experimentiertisches und seiner einzelnen Teile, ferner wird der Abzug, die Gasometer, das Quecksilber, die galvanischen Elemente, die Akkumulatoren, die Gebläse und Aspiratoren, die Lampen, Glasröhren, Stöpsel, Filtriervorrichtungen, Kautschuckröhren, Gasentwickelungsapparate, Rühr- und Schüttelwerke behandelt. Ein besonderer Abschnitt ist der Reinigung der Apparate gewidmet, und an diesen schliessen sich weitere Abschnitte über verschiedene Gerätschaften, Glasapparate, geaichte und graduierte Gefässe, Röhrenträger und -Halter und dergl., Abdampfen und Trocknen, Destillieren, Klebemittel und Kitte. Man sieht, es ist nicht **ein** Gerät im Gebrauche des Chemikers, das nicht seine ausführliche Würdigung fände. An diesen allgemeinen Teil schliesst sich als zweiter Teil des Werkes ein besonderer Teil an, in dem alle überhaupt denkbaren Versuche beschrieben sind, und bei dem auch die neuesten Forschungen Berücksichtigung gefunden haben. Das Werk ist in selten reichhaltiger Weise illustriert, vorzüglich ausgestattet, und im Vergleich zu der Fülle des in diesem stattlichen Bande Gebotenen ist der Preis ein sicherlich sehr mässiger zu nennen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12g. Y. 159. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. — Reginald John Yarnold, 44 Sternhold Avenue, Streatham Hill, Surrey; Vertr: Ottomar R. Schulz, Berlin, Leipzigerstr. 131.

Kl. 12l. D. 10587. Verfahren zur Darstellung von Alkali-Amid. — Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rössler, Frankfurt a. M.

Kl. 12u. G. 14122. Selbstthätig und kontinuierlich wirkender Apparat zur Wiedergewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen. — Dr. A. Goldsobel, K. Jablczynski u. W. Mutermilch, Warschau, Jerusalemska-Allée 80; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Kl. 12q. B. 26671. Verfahren zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 12n. D. 10215. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrischem Wege. — Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Sandbergstr. 14.

Kl. 21a. S. 13221. Frittröhre für elektrische Wellen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21g. E. 6860. Erdelement als Blitzableiterprüfer. — Gustav Engisch, Madretsch, Schweiz; Vertr.: F. Ant. Habbuch, Strassburg i. E.

Kl. 21f. H. 23838. Sockelbefestigung für Glühlampen. — L. J. P. Hollup u. H. Mignal, Paris; Vertr.: Dr. W. Häberlein u. Lothar Werner, Berlin, Karlstr. 7.

Kl. 21d. F. 12912. Dynamomaschinen-Anker mit Abstandsrippen zwischen den Blechbündeln. — John A. Fosheg, Schenectady, New-York, V. St. A.; Vertr.: M. Schmetz, Aachen.

Kl. 21a. B. 25034. Verfahren zum gleichzeitigen Uebertragen mehrerer Nachrichten über dieselbe Leitung. — A. Bull, Köln-Ehrenfeld.

Kl. 21a. C. 8524. Selbstthätiger Sender für Morse- oder Typendrucktelegraphen. — Dr. L. Ceretoteni u. C. Moradelli, München.

Kl. 21e. K. 18434. Flüssigkeitsrheostat mit Druckluftbetrieb. — Koloman von Kendó, Budapest; Vertr.: M. J. Hablo, Berlin, Luisenst. 39.

Kl. 21e. E. 6702. Wattstundenzähler für doppelten Tarif. Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21f. L. 13842. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen mit schraubenförmig gewundenen Kohlen. — M. Laufer u. L. Frischmann, Lodz; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstrasse 42.